

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. Approach which carries out conditioning of a exhaust gas (A) by nonthermal ordinary pressure discharge in gases first, and is characterized by performing process which carries out catalytic reduction (SCR) of oxidization harmful matter selectively, adding reducing agent (R) b Continuously in approach for emission gas purification of machine driven with fossil fuel like especially combustion engine or diesel power plant for removing oxidization harmful matter in exhaust gas containing oxygen.

2. Approach according to claim 1 characterized by nonthermal ordinary pressure discharge in gases being discharge which inserted dielectric.

3. Approach according to claim 1 that nonthermal ordinary pressure discharge in gases is characterized by corona discharge especially shape of pulse, and being corona discharge of direct current.

4. Approach according to claim 1 that nonthermal ordinary pressure discharge in gases is characterized by being pulse-like glow discharge.

5. Claim 1 characterized by nitrogen monoxide (NO) oxidizing to nitrogen dioxide (NO₂) for nitrogen-oxides (NO) decomposition by discharge in gases thru/or approach of any one publication of four.

6. Approach according to claim 5 that energy expenditure for oxidation of nitrogen monoxide (NO) within discharge in gases is characterized by falling compared with oxidation without addition with hydrocarbon added by exhaust gas or it existed in exhaust gas.

7. Approach according to claim 5 or 6 characterized by using ammonia (NH₃) as reducing agent, and making water (H₂O) and nitrogen (N₂) generate as resultant on the occasion of alternative catalytic reduction (SCR).

8. Approach according to claim 7 characterized by thing from NO to NO₂ for which ratio of oxidation is maintained to 50% or less.

9. Approach according to claim 8 characterized by thing from NO to NO₂ for which ratio of oxidation is controlled by power in which adjustment for discharge in gases is possible according to exhaust gas parameter and catalyst mean temperature of NO_x mass flow rate and HC mass flow rate.

10. The approach according to claim 9 which is characterized by drawing an exhaust gas parameter from a characteristic curve in the case of an engine.

11. Claim 1 characterized by using a hydrocarbon (C_xH_y) as a reducing agent and making water (H₂O), a carbon dioxide (CO₂), and nitrogen (N₂) generate as a resultant in alternative catalytic reduction (SCR) thru/or the approach of any one publication of six.

12. The approach which carries out conditioning of the a exhaust gas (A) in a nonthermal ordinary pressure discharge in gases first, and is characterized by carrying out catalyst decomposition (SCD) of the product produced from oxidization harmful matter in the discharge in gases b Continuously selectively in the approach for the emission gas purification of the machine driven with a fossil fuel like the approach for removing the oxidization harmful matter in the exhaust gas containing oxygen especially a combustion engine, or a diesel power plant.

13. By Alternative Catalyst Decomposition (SCD), it is Nitrogen (N) about Nitrogen Oxides (NO_x). The approach according to claim 12 characterized by decomposing into oxygen (O₂).

14. The approach of the publication according to claim 12 or 13 characterized by starting flue gas treatment at temperature lower than the start temperature of the catalyst process performed without plasma conditioning.
15. The approach according to claim 14 characterized by performing discharge-in-gases processing in temperature higher than the threshold temperature of the catalyst process performed without plasma conditioning.
16. The approach according to claim 14 characterized by being carried out in temperature higher than the threshold temperature which the volume of a catalyst decreases as compared with the design in actuation without plasma treatment, and is used for a catalyst process [a discharge in gases] without plasma conditioning.
17. The approach according to claim 14 characterized by the ability to extend by cooling of exhaust gas (A) with the operating range of emission gas purification higher than the maximum temperature of the catalyst process used.
18. In Order to Enforce Approach for Emission Gas Purification of Other Machines Driven with a Fossil Fuel like Approach for Removing Oxidization Harmful Matter in Exhaust Gas especially Combustion Engine, or Diesel Power Plant, In the equipment for carrying out the process according to any one of claims 1 or 12, claims 2-11, or the claims 13-17 Equipment characterized by having the series circuit of at least one module (1) equipped with a discharge-in-gases area, and at least one module (2) equipped with a catalyst area.
19. Equipment according to claim 18 characterized by carrying out serial arrangement of two or more units (6) equipped with the module (1 2; 1 two ...) which consists of one discharge or a catalyst area, respectively by turns.
20. When Using SCR Catalyst in Equipment for Enforcing the Approach of Any One Publication of Claim 1-11 for Catalyst Area, it is Exhaust Gas (A) about Reducing Agent (R).
Equipment according to claim 18 or 19 which a reduction operation is max and is characterized by for an intact reducing agent (R) beginning to leak and supplying in the part whose (s) is min in inside.
21. About Reducing Agent (R), it is Nonthermal Ordinary Pressure Discharge-in-Gases Area (1) of 1st Step at Least.
Equipment according to claim 20 characterized by adding to exhaust gas (A) by *****, and activating a reducing agent (R) by the discharge in gases.
22. Equipment according to claim 20 characterized by what a reducing agent (R) is supplied for behind a nonthermal ordinary pressure discharge-in-gases area (1) when not performing activation by the discharge in gases.
23. a conditioning of a reducing agent (R) sake -- a conduit (3) or exhaust gas -- the equipment according to claim 20 characterized by establishing the catalyst (7) the nonthermal front or behind [nonthermal] an ordinary pressure discharge-in-gases area (1). [in a conduit (4)]
24. Claim 18 characterized by the means for controlling leakage **** of an intact reducing agent existing thru/or equipment of any one publication of 23.
25. The concentration of the reducing agent in the outlet of an exhaust gas purge is equipment according to claim 24 with which it is characterized by measuring ** by the optical electrochemical sensor.
26. Claim 18 characterized by establishing the means for controlling discharge-in-gases power depending on the mean temperature of NOx in exhaust gas, HC mass flow rate, and a catalyst thru/or equipment of any one publication of 24.
27. Claim 18 characterized by establishing the means for controlling the addition of a reducing substance according to the mean temperature and discharge-in-gases power of NOx in exhaust gas and HC mass flow rate, and a catalyst thru/or 24, and equipment of any one publication of 26.
28. Equipment according to claim 26 or 27 with which the information about NOx and HC mass flow rate is extracted from an engine characteristic curve, and it is characterized by being used for control of an engine.
29. in order to determine NOx and HC mass flow rate, NOx and HC concentration are optical -- it is -- it is -- the equipment according to claim 26 or 27 which is measured by the electrochemical sensor, and is incorporated by the characteristic curve of the engine about an exhaust gas mass flow rate, and is characterized by being further processed with the information used for control of an

engine.

30. Equipment according to claim 26 or 27 characterized by measuring the mean temperature of a catalyst electrically.

31. The engine characterized by attaching the unit (15) for controlling the amount of supply of a reducing agent (R) further to the unit for engine control (14) depending on the unit for control of a discharge in gases (13), and the case in the engine equipped with the unit for the equipment according to claim 18 thru/or any one of the 30, and engine control, especially a diesel power plant.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Approach for removing the oxidation harmful matter in the exhaust gas containing oxygen And equipment and the engine which this drives This invention relates to the approach, the equipment, and the engine that this drives for purifying the exhaust gas of a machine like especially a diesel power plant driven with the approach and the equipment especially the combustion engine, or the fossil fuel for removing the oxidation harmful matter in the exhaust gas containing oxygen. Together with this, this invention relates also to the engine driven with this approach and obtained equipment. The exhaust gas which occurs in a combustion process is one of the main sources of blowdown of the air pollution matter. Nitrogen oxide, a sulfur dioxide, a hydrocarbon, a carbon monoxide, soot, etc. are contained especially in this pollutant. For the Otto engine operated especially by the excess air ratio $\lambda = 1$, it is conventionally common to use the three way component catalyst which removes nitrogen oxide, a hydrocarbon, and a carbon monoxide effectively. This catalyst is not restrictively suitable about a diesel power plant and the Otto lean-burn engine ($\lambda > 1$). Although only a hydrocarbon and a carbon monoxide are fully disassembled saying, it is because there are many oxygen contents in exhaust gas, so nitrogen oxide is not reduced. the former -- this kind of engine -- being related -- a pollutant high enough -- the catalyst of a class with resolution and a life did not exist.

Various attempts are made that the harmful matter in the exhaust gas of a diesel power plant and the Otto lean-burn engine should be removed, and it argues about the so-called alternative catalyst-reduction (SCR=selective catalytic reduction) of nitrogen oxide widely.

Although it is in the condition ($\lambda > 1$) that air is superfluous, however deliberates upon the hydrocarbon (HC=hydrocarbons) as a reducing agent thin about the Otto engine of the direct-injection (DI) mold operated by $\lambda = 1$ in the state of the partial load at the time of a full load If a well-known technique is followed In order to perform effective reduction An amount with superfluous ** It is necessary to add (for example). [A.Fritz, "The current state of research on automotive lean NOx catalysis" of V.Pitchon work,] [Applied] Refer to Catalysis B:Environmental, 13 volumes, and the 1-25th page (1997). The reason has a hydrocarbon in oxidizing in catalyst again by the oxygen contained in exhaust gas. It is thought that this process advances further by lifting of temperature, and the upper limit temperature of 550 degrees C is specified about the activity of a HC-SCR catalyst in connection with this. A lower limit becomes settled by initiation of NO reduction, and is 300 degrees C or more than it according to a catalyst ingredient. Other policies about a direct-injection mold Otto engine are shown in "Nox-Speicher-Katalysator (for example, refer to Automotive Engineering, 105 No. 2, and 133-135 pages (1997)). Then, are recording of nitrogen oxide takes place in a thin operation situation, and in a periodic short phase, this nitrogen oxide is in a remarkable thick operation situation, therefore is reduced in catalyst under blowdown of a high hydrocarbon. Also when based on this well-known technique, the hydrocarbon is not used effectively.

In a Diesel motorcar, thick operation is theoretically impossible. Therefore, in this case, ammonia is used as a reducing agent and an SCR process is provided with this by hydrolysis of a urea (ammonia-SCR and urea-SCR). The situation referred to as having to carry ammonia directly for the equipment of a migration mold in this way is avoided. As a practical question, the reduction ratio of nitrogen oxide has reached to 70% or more in the equipment of a migration mold. The particulars of this

approach are having to carry a urea in the auxiliary tank of an automobile. This approach operates within an about 200 to 550 degrees C [a maximum of] temperature interval.

Therefore, it is checked that a problem generally arises in the full load conditions on which the temperature of exhaust gas exceeds 600 degrees C selectively again in an engine preheating phase and a low partial load, for example, municipal traffic, about the SCR method.

It is possible to reduce nitrogen oxides from automobile exhaust also with the equipment of the plasma chemistry-approach which was stated to the German patent application disclosure No. 4231581 description, the German patent application disclosure No. 4416676 description, the international patent application disclosure/[97th] No. 03746 description, and the U.S. Pat. No. 5476539 description, and attachment.

In this case, the chemical reaction which disassembles nitrogen oxides by the so-called nonthermal ordinary pressure discharge in gases within the plasma starts.

"A nonthermal ordinary pressure discharge in gases" means making a plasma process start, without the electron of high energy heating gas remarkably in that case by generally burning in ordinary pressure here. The discharge (silent) which inserted the dielectric, corona discharge, and the glow discharge driven in pulse belong to this (for example, B.Eliasson, U).

"Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing" written by Kogelschatz, and IEEE Trans.Plasma Sci. -- the 19th volume and No. 6 (1991) -- reference. The particulars of this plasma chemistry-approach are in the point of returning to N₂ and O₂ which are a desired product with [oxidize nitrogen oxide mainly to NO₂ and HNO₃, and] energy expenditure comparatively high only about few parts. The combination of the discharge in gases stated to the U.S. Pat. No. 3983021 description and European Patent application disclosure 0659465 description and direct contact of a catalyst has not resulted in the success until now. This is because a series of catalysts cannot be especially used as a dielectric. Under an exhaust gas component with a fixed catalyst, for example, a dense hydrocarbon, it says because weak conductivity is especially shown, silent discharge is made difficult or it prevents completely. Furthermore, in there, addition of a reducing substance is not planned or is eliminated as a thing unsuitable for clarification of automobile exhaust, not to mention it. Especially the concrete proposal for the clarification of exhaust gas effective enough about the case of low exhaust gas temperature is not explained to these descriptions.

In view of this point, the technical problem of this invention avoids the fault in the plasma chemistry-approach and the catalyst-approach for flue gas treatment, and is to both use the advantage of law.

According to this invention, this technical problem is solved by a series of processes of having followed claim 1 or claim 12. The equipment by this invention is realized claim 18 and by using claim 31 about an engine. The two alternative-approaches or the related advantageous amelioration proposal of equipment is shown in the subordinate claim.

In this invention, the reactor and catalyst for performing actuation of the discharge which inserted the dielectric, the shape of a pulse, direct-current corona discharge, and a nonthermal ordinary pressure discharge in gases (it is also called a "discharge in gases" for short below) still like pulse-like glow discharge arrange to the flow direction of exhaust gas, and are arranged in it. Compared with the European Patent application disclosure No. 659465 description, direct contact for the plasma and a catalyst does not exist in this case. In order to use this invention within the ambient atmosphere of an oxidizing quality like [in diesel exhaust gas] [the European Patent application disclosure No. 659465 description] for reduction of NO similarly, addition of a reducing agent is performed in front of dregs discharge or a catalyst. however -- without the activity of this invention is limited to diesel exhaust gas -- the ambient atmosphere of all oxidizing qualities -- setting -- for example, nitrogen oxide (NO) or a nitrogen dioxide (NO₂) -- that is, generally sharp reduction of oxidation harmful matter, such as nitrogen oxides, is enabled

In this invention, conditioning of the exhaust gas within a discharge in gases is useful to "activation" for alternative catalyst-reduction. The latter has been used for rear-spring-supporter validity for many years for clarification of the flue gas of a thermal power station. Within the limit of this invention, it is guided by the discharge in gases, for example, a part of NO oxidizes to NO₂ first. NO which can perform by little energy expenditure and remains by the configuration and actuation of a reactor with this suitable according to for example, the German patent application disclosure No.

19525749 description or a 19525754 description in this case is succeedingly returned with a nitrogen dioxide.

It is based on the information referred to as that it will make this invention possible in temperature lower than required temperature if there is no NO₂ which is the oxidation product of NO which originally is not desirable in eye others as if in alternative catalytic reduction about decomposition of not only being especially decomposed in early and low temperature very mostly and far rather than NO but NO. As a resultant of alternative catalyst-reduction with NH₃ as a reducing agent of NO and NO₂, when H₂O and N₂ use a hydrocarbon (C_xH_y) as a reducing agent, CO₂ is predicted additionally. Other activation reactions are possible. For example, although the product in which stability is inferior in or a little also from a reducing agent with a discharge in gases is formed, this makes alternative catalytic reduction possible at temperature lower than possible temperature in an original reducing agent.

The energy expenditure for oxidation can be further reduced by technical treatment of a reactor by supplying a hydrocarbon into exhaust gas by the concentration from NO by the discharge in gases to NO₂ which is mostly equivalent to the concentration of NO. Control of a combustion process or additional impregnation into hot exhaust gas can perform this. When using a HC-SCR-catalyst, this may also be a reducing agent simultaneously. In this case, the mixture of various hydrocarbons like each hydrocarbon or gasoline containing especially a double bond or oxygen, or diesel fuel is set as the object of examination for [for better oxidation of NO] catalytic reduction alternative again.

The consumption of average energy can be kept low in within the limit [of this invention] by controlling a discharge in gases based on an engine load, a rotational frequency, and the characteristic curve about the mean temperature of a catalyst. Above the critical temperature for the alternative catalytic reduction of NO, it is unnecessary in discharge actuation and, less than [it], the energy expenditure per unit weight of NO_x in exhaust gas increases with lowering of temperature. It says because more NO(s) must be changed into NO₂ in order to keep the rate of reduction constant. A thing is [making it a conversion rate be always 50% or less of the first NO content in this case] advantageous, in order to carry out the emasculation of the simultaneous reduction with NO and NO₂, and in order to avoid generation of the ammonium nitrate produced in the reaction of loose NO₂ and NH₃ compared with the above-mentioned reduction reaction.

To add a reducing agent in advance of a discharge in gases, at the time of actuation of a discharge in gases, it is not decomposed by the discharge in gases and a reducing agent needs to warn to only activate. If this point is guaranteed, as compared with other proposals, the following advantages will be acquired within the limit of this invention. Namely, the oxidation catalyst will oxidize to NO₂ in high temperature in the range to which NO was restricted especially. However, it is required for the SCR catalyst which follows in this case, for example, the hydrocarbon contained in exhaust gas and a reducing agent like CO are removed from exhaust gas nearly thoroughly, and it goes up with lifting of temperature for the conversion rate from NO to NO₂ to be inconvenience. Therefore, a discharge in gases opens possibility that it was unrealizable at all until now, only by catalyst processing especially for activation of a reducing agent.

Therefore, when you have no discharge in gases, activation usually makes low threshold temperature for a catalyst-process possible rather than required. It is important for activation within harmful matter, a reducing agent, or the discharge in gases of other components of exhaust gas to be performed in the temperature field far beyond the temperature for alternative catalyst-reduction in connection with this. Consequently, exhaust gas can be made to be able to cool for example, before catalyst-processing, therefore in a discharge in gases, and the activity field of catalyst-reduction can be expanded additionally. Since hot heat loss is clearly larger than it in low temperature, hot exhaust gas which makes reduction already impossible for catalyst-oxidation of a reducing agent or it damages a catalyst needs to be cooled still more strongly than the gas higher than the threshold temperature for a catalyst-process to ****.

Other advantages of this invention are leading an additional reaction channel which was described above to the higher rate of reduction also in the temperature interval of whenever [usual catalytic activity] by open Lycium chinense. although this rate of reduction that increased is not conspicuous in the usual design for obtaining the greatest rate of reduction -- a practical temperature requirement -- setting -- the case of the same exhaust gas mass flow rate -- reduction of the catalyst volume -- or

when the volume of a catalyst is the same, more exhaust gas mass flow rates are made possible. According to the latest research, it experiments also in the catalyst for alternative catalyst-disassembly (SCD=selective catalytic decomposition) of the harmful matter which does not need a reducing agent.

With combination with the plasma activation to precede, the applicability of such a catalyst approach for disassembling harmful matter was expanded. Unlike an old premise, in here, the plasma does not contact the wallplate of a catalyst. Consequently, it is desirable second to restrict selection of a catalyst ingredient in the first place, and to place the time amount for a chemical reaction among many processing processes.

Other details and advantages of this invention become clear by the following explanation called at drawing connected to the claim.

In attached drawing Drawing 1 : Drawing showing the principle of the approach of this invention, Drawing 2 : Drawing showing the modification of drawing 1 Drawing 3 , drawing 4 : Drawing showing the possibility of emission gas purification Drawing 5 , drawing 6 : Drawing showing the possibility of reduction material decomposition Drawing 7 - drawing 10 : Drawing showing the experimental result for explaining this invention Drawing 11 : It is drawing showing the engine driven by the approach of this invention.

In drawing, the sign which is identitas, thru/or ****s is given to the same part. These drawings shall be explained together selectively.

The gestalt of the easy series circuit of each functional module for purifying exhaust gas A has shown the principle of this invention to drawing 1 . Exhaust gas A is introduced in a module 1 through a conduit 3. This module 1 is equipped with the area for a discharge in gases, and the terminals 11 and 12 which perform feed for a discharge in gases. exhaust gas A after activation -- further -- connection -- it is led to the module 2 which has equipped SCR or the SCD catalyst through a conduit 4. Exhaust gas A is well-informed about the open air after catalyst-clarification, for example, is emitted through the exhaust pipe 5 of an automobile.

In drawing 2 , in order to improve effectiveness of operation, two or more modules 1 and 2 of each which consist of the discharge-in-gases area and catalyst area of a piece, respectively are connected to the serial by turns. consequently, two or more units 6 which consist of one discharge-in-gases module 1 each and one catalyst module 2 each in a series circuit -- therefore, required connection -- it exists with the conduit 4.

The first possibility for purifying exhaust gas A is shown in drawing 3 . Using a storage tank 31, ***** 32, a conduit 33, and the sound 34 constituted suitably, by adding the reducing agent of optimum dose ahead of the discharge-in-gases module 1, the approach which clarified the principle by drawing 1 and drawing 2 is improved, and the effectiveness improves on a actual target. The format of the sound 34 for the installation to the flow of exhaust gas A is adjusted according to the method of liquefied or clarification of the gas reducing agent R. In the case of the equipment of drawing 2 , the addition of the reducing agent in the front of each discharge-in-gases module 1 is controlled separately.

The alternative-configuration for emission gas purification is shown in drawing 4 . In this case, a reducing agent R is added between the discharge-in-gases module 1 and the catalyst module 2. When realizing the equipment according to drawing 2 which connected with the serial a majority of each units which consist of a discharge-in-gases area and a catalyst area, addition of the reducing agent in each unit 6 is performed by controlling separately.

In order that drawing 5 and drawing 6 may purify a reducing agent R, a configuration is shown, for this reason one clarification module 7 exists, respectively. That is, especially in drawing 5 , clarification is performed within the conduit 33 for exhaust gas A. In this case, the clarification module 7 includes the catalyst or the discharge-in-gases area. In drawing 6 , clarification is performed in the exhaust gas path 4 to this.

An easy combination of the discharge-in-gases module 1 and the SCR catalyst module 2 which drawing 7 showed p as a function of temperature [of exhaust gas] T (degree C) whenever [reduction / of NO], and ammonia was used as a reducing agent in this case, and followed drawing 1 is used. The gas mixture object processed as exhaust gas A is 82% of N₂, and 13% of O₂. It consists of 5% of H₂O and 500 ppm NO, and 500 ppm NH₃. The space velocity within the catalyst

module 2 is 11,000h-1. The reducing agent R was mixed in the front of the discharge-in-gases module 1. A curve 71 shows the result of the experiment for which the curve 72 used the combination of a discharge in gases and a catalyst for the result of the experiment which used the catalyst, respectively.

the ammonia produced in the process according to drawing 7 carries out leakage appearance of drawing 8, and it shows s (ppm) as a function of temperature T (degree C). It begins to leak here, s means the component of the reducing agent which was not consumed, and the criteria about effectiveness are given with this value. Since the amount of a reducing agent R is made to usually suit by consumption, lower leakage **** on actual is called for. The curve 82 is reproducing the experimental result of the combination of a discharge in gases and a catalyst as a result of an experiment according [a curve 81] to a catalyst independent.

the bottom of the boundary condition same by the same approach as in [to rate / of NOx / of reduction p (%), and drawing 10 / in the NH3 concentration c (ppm) / as a function of exhaust gas temperature T (degree C)] drawing 7 in drawing 9 -- however, the case where 500 ppm ethylene is added as an additional hydrocarbon additive is shown. Curves 91 and 92 reproduce the result depended to a catalyst or a discharge independent here, and a curve 93 shows the result of the combination of a discharge in gases and a catalyst to the sum of curves 91 and 92, and the last to this. [in / in a curve 94 / the operating method of this invention]

In the case of the equipment explained by drawing 1 -6, a catalyst can be used from the phase of denitrification in the electric power plant which uses NH3 as a reducing agent. The ZSM-5-zeolite for which the copper cation was exchanged similarly is available, and this zeolite works as a reducing agent with a hydrocarbon (CxHy), however also has the possibility as a SCD catalyst again. For example, the hydrocarbon which is the component of each exhaust gas of the combustion engine which has not burned can be used. In addition, the catalyst which returns nitrogen oxide with the reducing agent of arbitration on the basis of alternative catalyst-reduction (SCR) can be used. When the efficient discharge-in-gases process in energy is activated for catalyst-[exhaust gas]-first clarification in all *****, this process already advances in efficient low temperature.

As a reducing agent [finishing / demonstration], matter like an ammonia (NH3) urea (NH2) (2CO) or a hydrocarbon (CxHy) is set as the object of examination in the field of alternative catalyst-reduction of nitrogen oxides, for example. However, although not used until now for reduction of NO, the matter suitable for returning NO under reduction of NO2 or existence of NO2 can be used again. A reducing agent R can be added also after a discharge in gases also before a discharge in gases again. Addition in the front of a discharge-in-gases module has the effectiveness led to activation of the reducing agent by the discharge in gases together with formation of NO2. the inside of the catalyst to which the reducing agent R was connected ahead of the discharge-in-gases module -- the conduit of a reducing agent -- it is also possible to carry out conditioning so that it may be carried out in close or within after [addition] exhaust gas **** of a reducing agent in hydrolysis of a urea.

The above-mentioned viewpoint was checked by the experimental result in the series circuit of the discharge and the SCR catalyst which inserted the dielectric. The catalyst and ammonia which are used in the field of denitrification in a thermal power station in the case of this measurement were used as a reducing agent.

The measurement curve of an approach according to this invention is shown in drawing 7 -10 as a function of temperature T as compared with the catalyst and the well-known curve by discharge by the independent ordinary pressure. It turns out that the improvement clear in all cases is made. each -- the comparison with drawing 7 to the curve 72, and a curve 71 -- about 11,000 -- the case where in the case of a predetermined space velocity of h-1 70% to 92% and temperature T are 180 degrees C when the temperature T of the rate p of reduction of nitrogen oxide is 200 degrees C -- 50% to 88% -- increment **** -- things are clear. 72% thru/or 81% of rate of reduction is attained by the discharge-in-gases module by which front-end connection was made also out of the case or the well-known activity temperature requirement (170 degrees C - 430 degrees C) of a catalyst of 140 degrees C and 160 degrees C. 90% of nitrogen oxides are already returned without a discharge module by going up temperature at 250 degrees C. By connecting a discharge module additionally, the rate of reduction increases to 95%.

It is clear to decrease clearly from drawing 8 compared with catalyst module independent processing in which leakage **** of ammonia follows a curve 81 according to a curve 82 with the combination of a discharge area and a catalyst area. Thereby, improvement in the effectiveness of the SCR method was checked.

By mix the ethylene of the hydrocarbon in which that plasma chemistry-property has a typical property over the hydrocarbon which exists for example, in diesel exhaust gas into the exist exhaust gas mixture, in the combination of the discharge plasma and a catalyst module, big buildup of the rate p of reduction is bring about, and, as a result, the oxidation to NO₂ within a discharge in gases from NO advances more effectively. For this reason, the curve 91 about a catalyst and the curve 92 about the decomposition reaction of discharge are shown in drawing 9. The rate p of reduction of a catalyst increases from 1% to 63% with lifting to 100 degrees C to 200 degrees C of operating temperature. When not using the catalyst which follows, at the time only of a discharge-in-gases area, the rates p of reduction are few and are only about 25% regardless of temperature T.

A curve 94 shows that 1% and 11% of rate of reduction catalyst independent [to NO] increases to 69% and 83% with the combination of a discharge in gases and a catalyst only by the slight energy expenditure for making temperature into 100 degrees C and 130 degrees C. In the temperature T of 160 degrees C, 180 degrees C, and 200 degrees C, the rate p of reduction is improved from 27%, 47%, or 63% to 95%, respectively. In this case, ammonia begins to leak simultaneously, s also decreases and this is shown in the detail at drawing 10. the leakage appearance to which the NH₃ concentration p (ppm) shown in drawing 10 as an axis of ordinate follows drawing 7 -- carrying out - - corresponding -- this case -- a curve 101 -- a catalyst -- the result of an independent experiment and the curve 102 are reproducing the result of the experiment by the combination of a discharge module and a catalyst.

It is clear to decrease substantially from drawing 10 compared with processing only by the catalyst which the ammonia according to a curve 102 begins to leak, and s shows to a curve 101 by the combination of discharge and a catalyst similarly in the experiment in those without the ethylene which is a hydrocarbon like a model. This shows improvement in the effectiveness by the above-mentioned approach for a well-known technique again.

The presentation chosen as model exhaust gas in the above-mentioned experiment is equivalent to the fundamental presentation of diesel exhaust gas when the diesel power plant is operating with middle load. Being able to divert the experimental result to some other purpose to the diesel power plant in the limitation, using the above-mentioned approach and attached equipment has brought about the distinct improvement to the well-known related technique. For this reason, required costs are maintained in tolerance.

The practical implementation gestalt of the equipment of the above-mentioned approach and attachment for diesel power plants is especially shown in drawing 11.

The unit 14 for the power control unit 13 which has the power circuit part of the attachment for making the engine 8 which has equipment which consists of combination of the modules 1 and 2 which have a discharge-in-gases area in one side, and have a catalyst area in another side generate a discharge in gases according to drawing 1, and engine control is attached. The data lead wire for digital one for control of a reducing agent R, for example, the electronic control device of urea injection, with a sign 15 by the sign 16, 16', and 16" and/or an analog signal is shown. A sign 17, 17', and 17" are the signal lead wire of a measurement signal.

The discharge in gases within exhaust gas A and addition of a reducing agent R are controlled according to an engine situation. The engine control unit 14 is connected to eternal data memory, for example, EEPROM, and the well-known characteristic curve of an engine 8 is memorized in this. Furthermore, the measurement means of weighted solidity exists. namely, a control of the sensor 21 for an electronic thermometry sake -- required -- alternative -- a sensor 22 -- preferably electrochemical -- again -- ** -- in order that an optical sensor may define the concentration of a reducing agent R -- further -- a sensor 23 -- preferably electrochemical -- it is -- it is -- an optical sensor is formed in order to ask for the concentration of NO_x and HC.

a nonthermal ordinary pressure discharge in gases and alternative catalyst-reduction (SCR) -- or the combination with catalyst-decomposition (SCD) alternative again -- therefore, amelioration extensive for activation of emission gas purification is brought about. Drawing 9 is again referred to

about this point. It is clear that it cannot be returned to the superposition result of the curve 93 whose curve 94 equivalent to the combination of each processing result is the simple sum of two NO decomposition processings from the sum total of the result in SCR without plasma activation according to a curve 91 and a result plasma treatment independent [according to a curve 92]. In practice, it leads to enhancement of the catalyst-[the process of the plasma activation which is divided spatially and in time and is performed] decomposition which stated separately first.

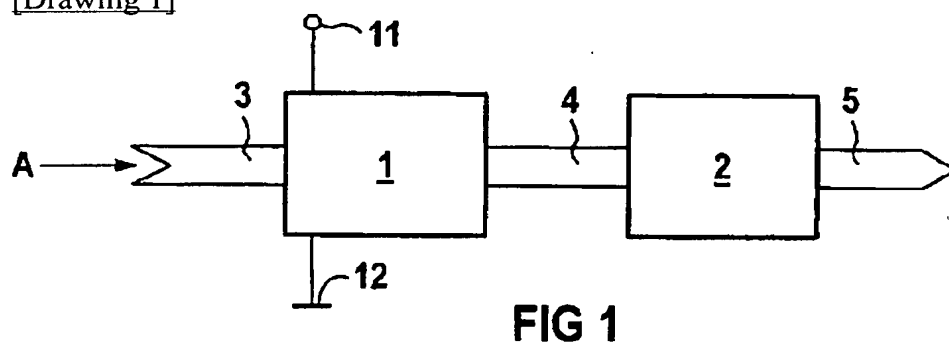
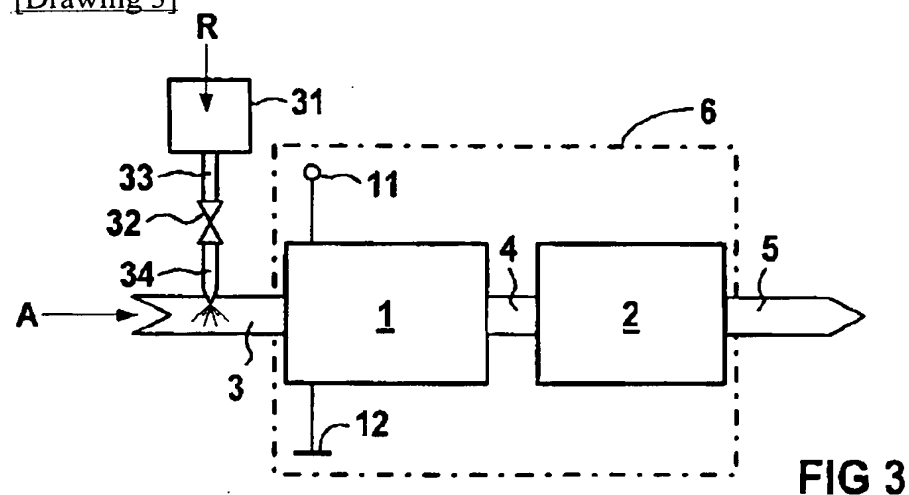
[Translation done.]

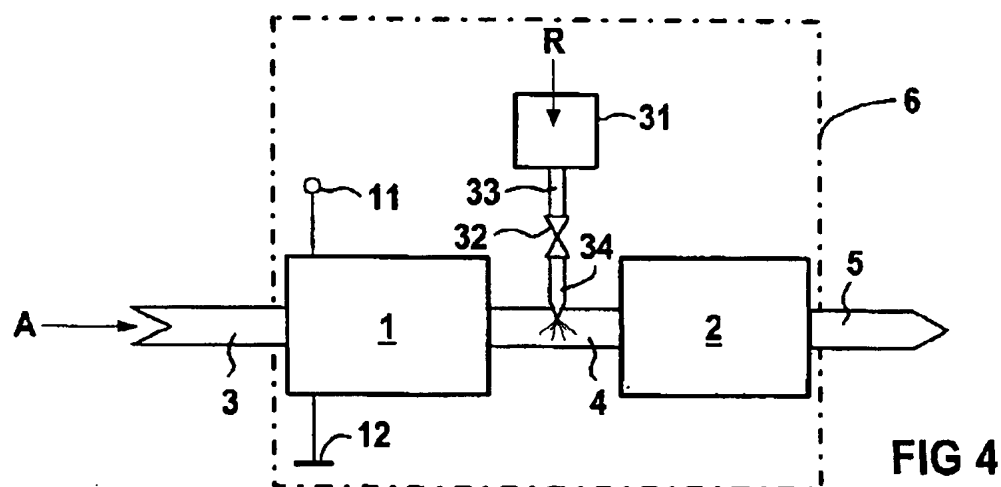
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1][Drawing 3][Drawing 4]



[Drawing 2]

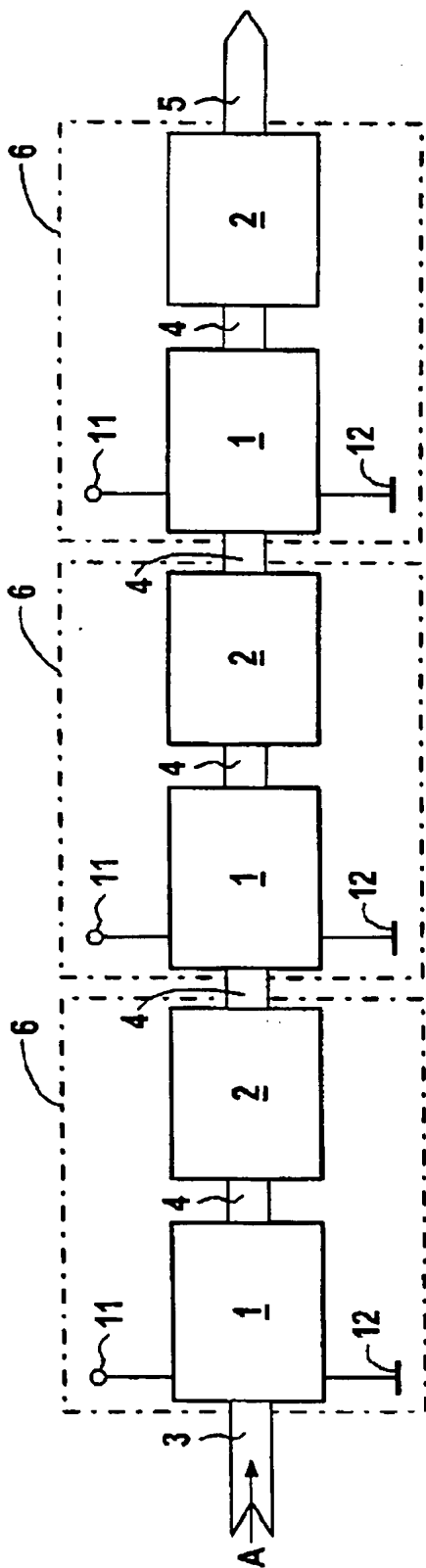
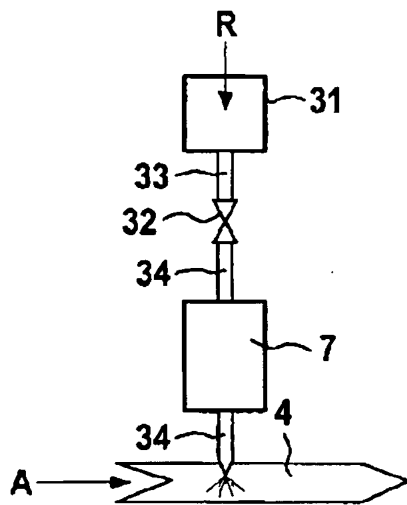
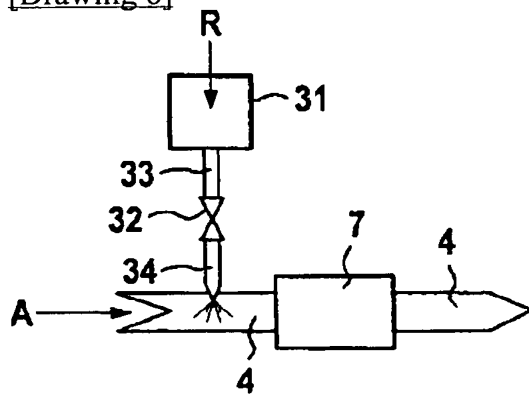


FIG 2

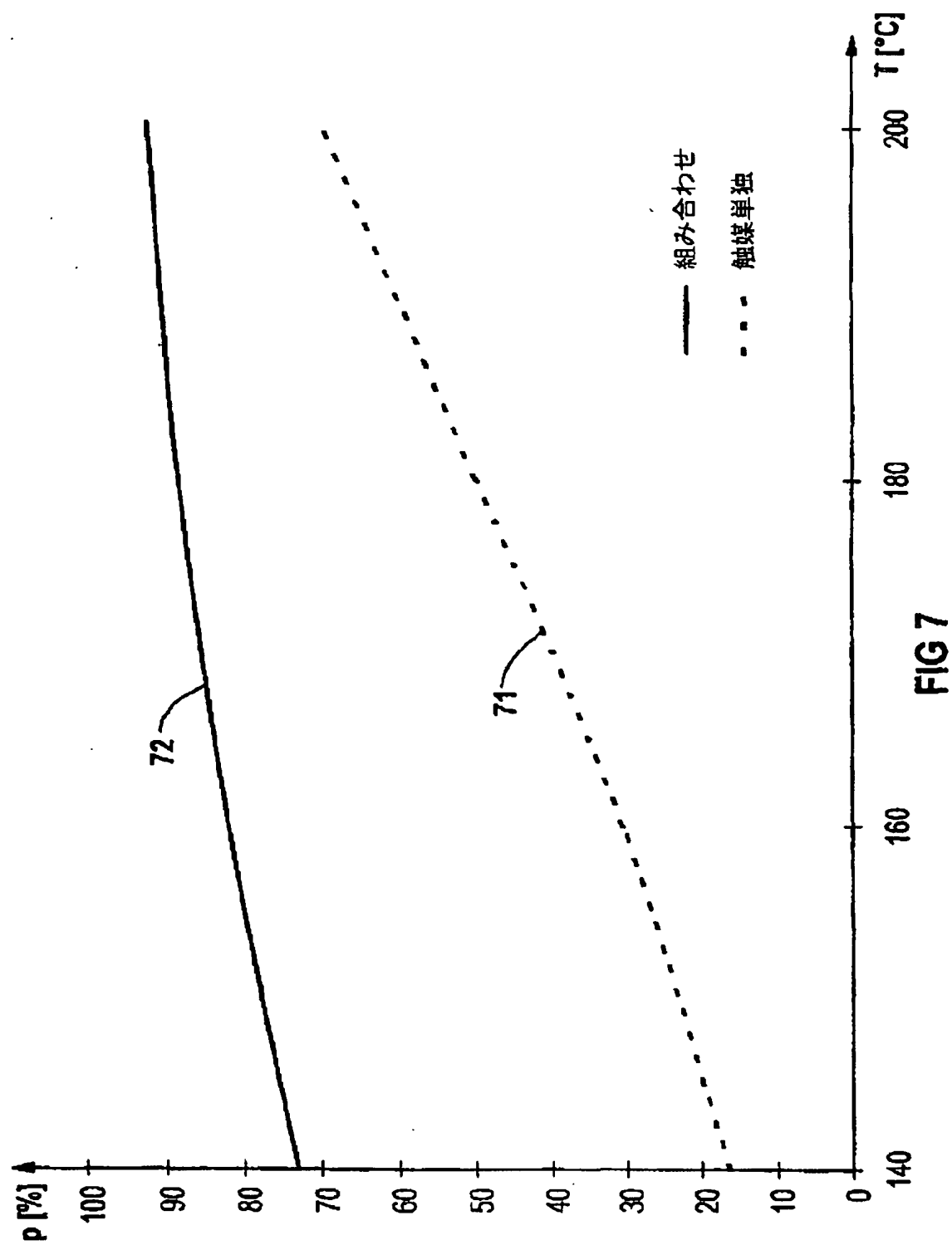
[Drawing 5]

**FIG 5**

[Drawing 6]

**FIG 6**

[Drawing 7]



[Drawing 8]

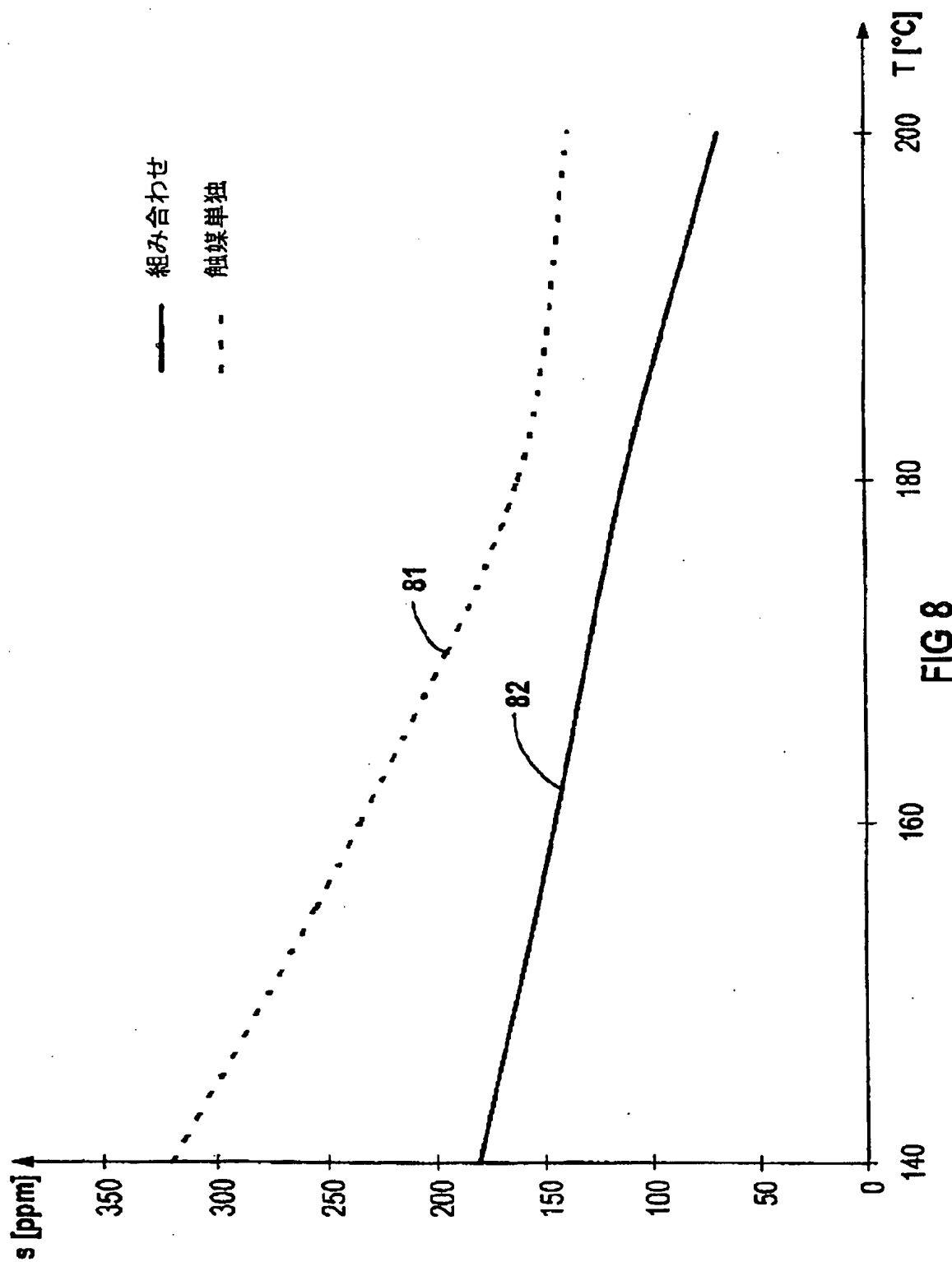


FIG 8

[Drawing 9]

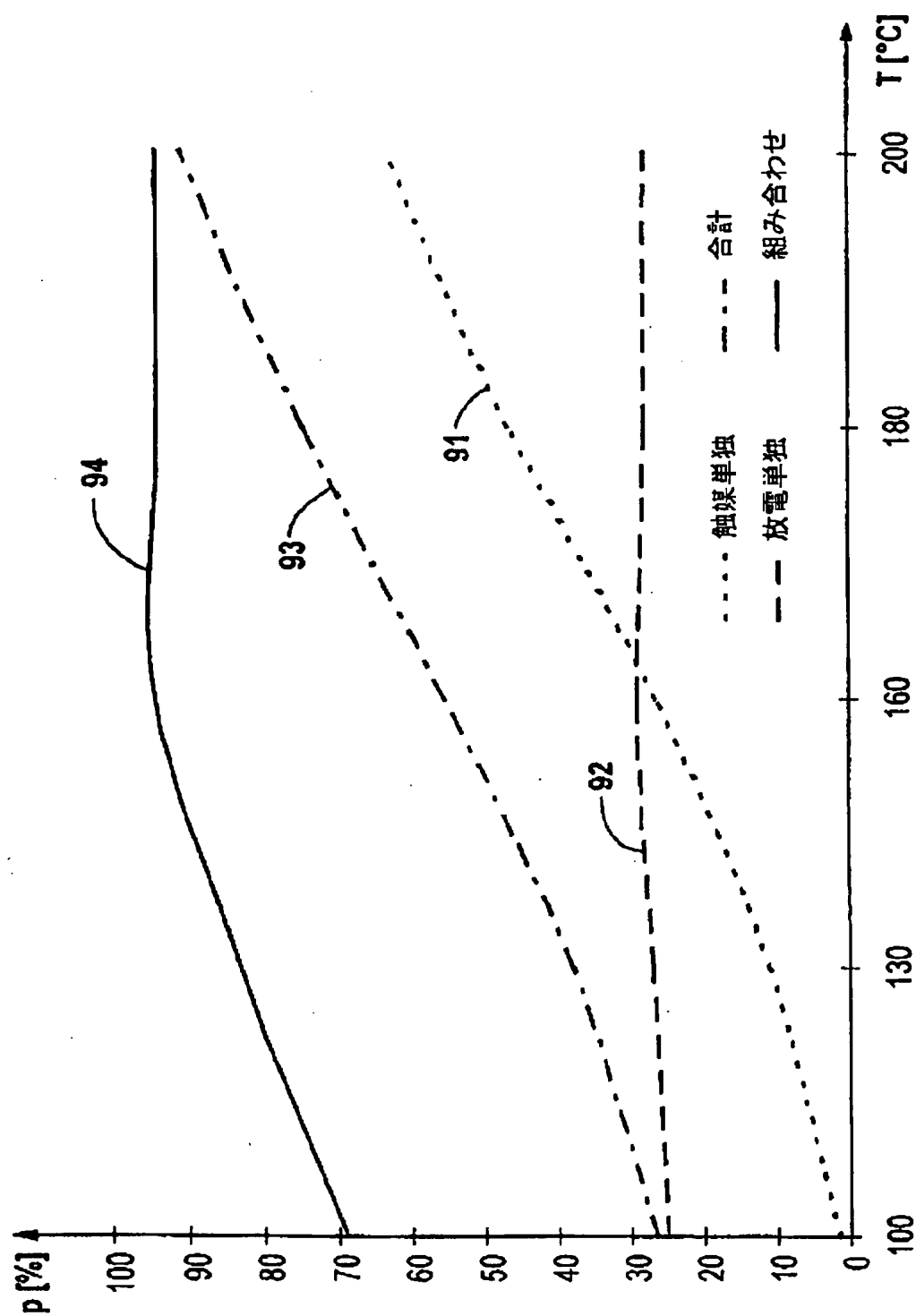
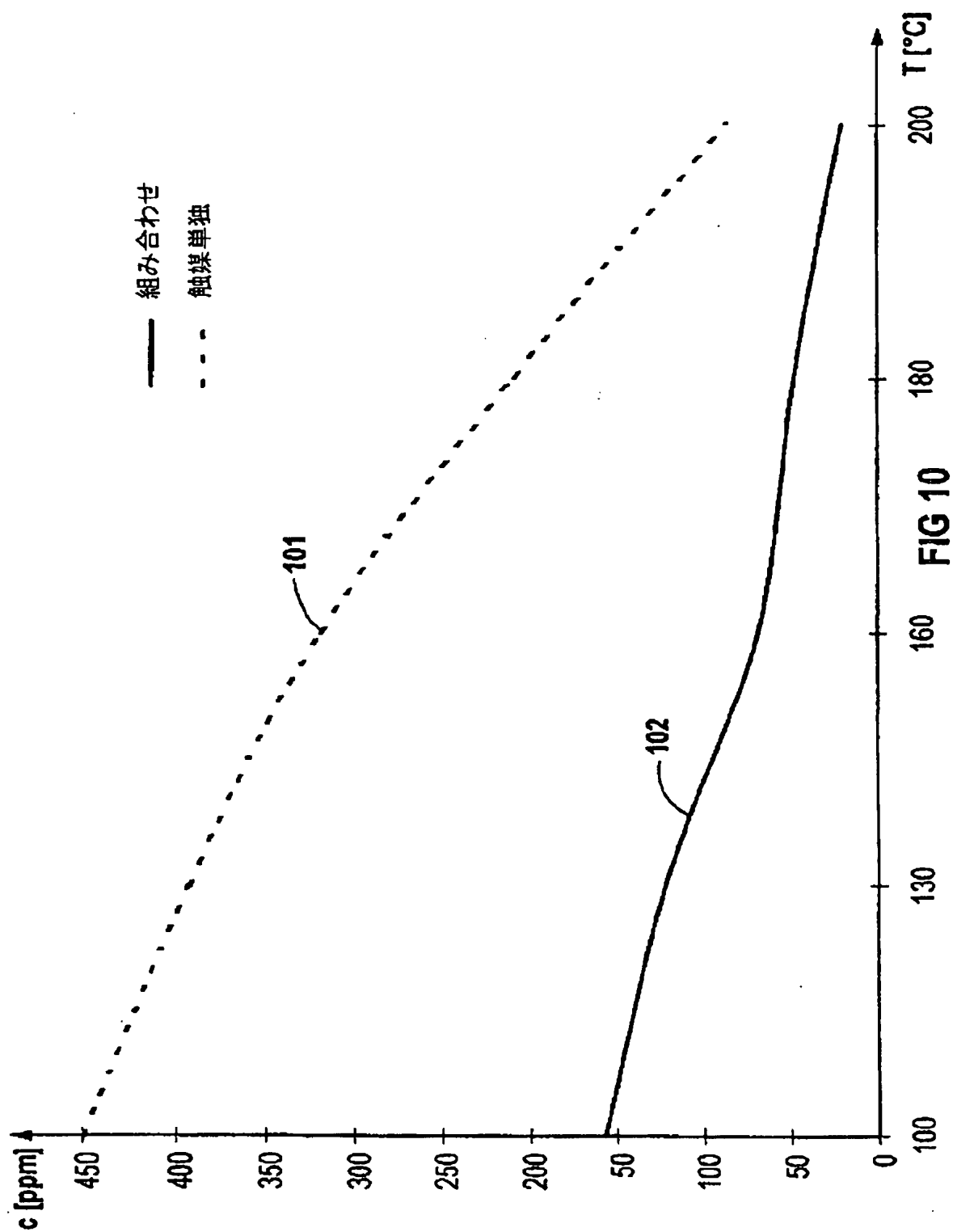


FIG 9

[Drawing 10]



[Drawing 11]

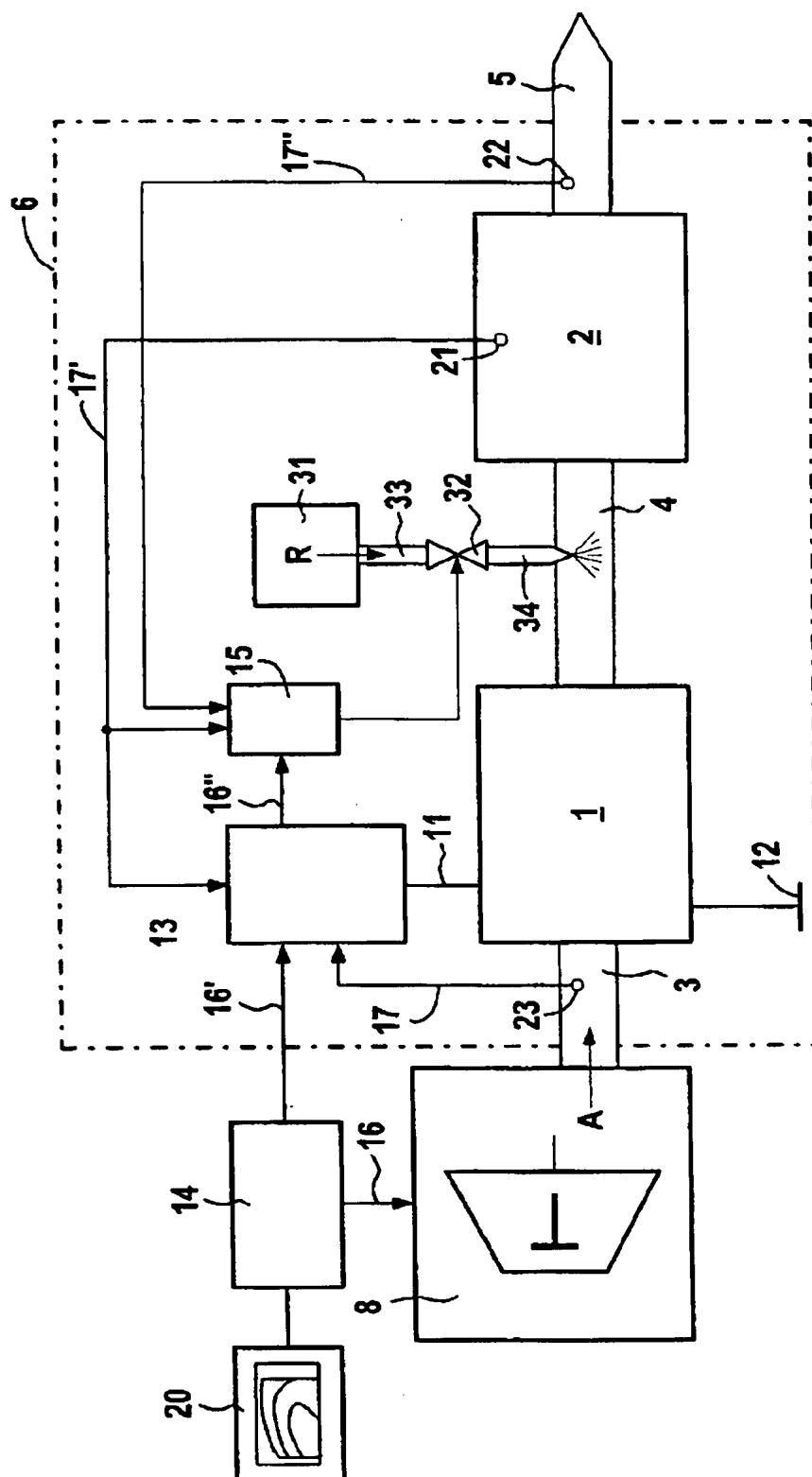


FIG 11

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-525902
(P2001-525902A)

(43)公表日 平成13年12月11日(2001.12.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	C
B 0 1 D 53/86			B
		B 0 1 J 19/08	C
B 0 1 J 19/08		B 0 1 D 53/36	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21)出願番号 特願平10-549790
(86) (22)出願日 平成10年5月8日(1998.5.8)
(85)翻訳文提出日 平成11年11月15日(1999.11.15)
(86)国際出願番号 PCT/DE98/01296
(87)国際公開番号 WO98/52679
(87)国際公開日 平成10年11月26日(1998.11.26)
(31)優先権主張番号 19720653.0
(32)優先日 平成9年5月16日(1997.5.16)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, NO, RU, US

(71)出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 デー—80333 ミュン
ヘン ウィッテルスバッヒャープラッツ
2
(72)発明者 プレーエル、シュテファン
ドイツ連邦共和国 デー—58739ウイケー
デ(ルール)シュタインウーファー 3
(72)発明者 ハンマー、トーマス
ドイツ連邦共和国 デー—91334 ヘムホ
ーフエン ツェッカーナー ハウプトシュ
トラーセ 5ベー
(74)代理人 弁理士 山口 巖

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素を含有する排ガス中の酸化有害物質を除去するための方法および装置ならびにこれにより駆動されるエンジン

(57)【要約】

燃焼エンジンあるいは化石燃料で駆動される他の機械の排ガス浄化のために、排ガス(A)を非熱的な常圧ガス放電で予備処理し、続いて適当な還元剤(R)を添加しての酸化有害物質の選択的な触媒還元(SCR)あるいは選択的な触媒分解(SCD)を施す。酸化有害物質を除去するための装置は、ガス放電区域を備えた少なくとも1つのモジュール(1)と、触媒区域を備えた少なくとも1つのモジュール(2)との直列回路により特徴付けられ、特にディーゼルエンジンに使用するのに適している。

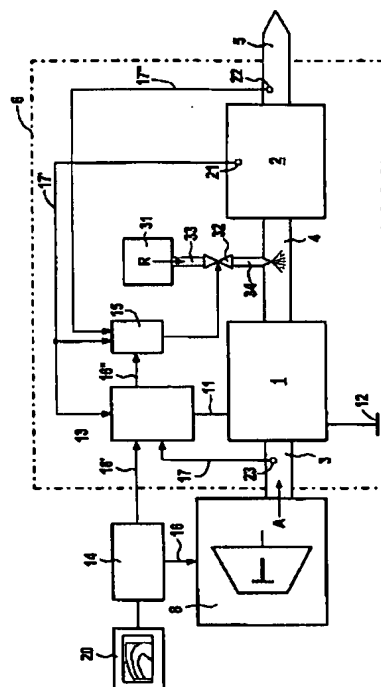


FIG. 11

【特許請求の範囲】

1. 酸素を含んだ排ガス中の酸化有害物質を除去するための、特に燃烧エンジン
或いはディーゼルエンジンのような化石燃料で駆動される機械の排ガス浄化のた
めの方法において、

- a) 排ガス (A) を先ず非熱的な常圧ガス放電により予備処理し、
- b) 続いて還元剤 (R) を添加しつつ酸化有害物質を選択的に触媒還元 (S C R
) する

プロセスを実行することを特徴とする方法。

2. 非熱的な常圧ガス放電が、誘電体を介挿した放電である
ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

3. 非熱的な常圧ガス放電がコロナ放電、特にパルス状の或いは直流のコロナ放
電である
ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

4. 非熱的な常圧ガス放電が、パルス状のグロー放電である
ことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

5. ガス放電による窒素酸化物 (NO) 分解のために、一酸化窒素 (NO) が二
酸化窒素 (NO₂) に酸化される
ことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

6. ガス放電内での一酸化窒素 (NO) の酸化のためのエネルギー消費が、排ガ
ス中に存在する或いは排ガスに添加された炭化水素により、添加なしの酸化に比
べて低下される
ことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

7. 選択的な触媒還元 (S C R) に際して、アンモニア (NH₃) を還元剤とし
て使用し、反応生成物として水 (H₂O) および窒素 (N₂) を生成させることを
特徴とする請求項 5 または 6 記載の方法。

8. NO から NO₂ への酸化の比率を 50 % 以下に保つ
ことを特徴とする請求項 7 記載の方法。

9. NO から NO₂ への酸化の比率を、ガス放電のための調整可能な電力により

NO_x質量流量およびHC質量流量の排ガスパラメータならびに触媒平均温度に応じて制御する

ことを特徴とする請求項8記載の方法。

10. エンジンの場合、排ガスパラメータを特性曲線から導き出す

ことを特徴とする請求項9記載の方法。

11. 選択的な触媒還元（SCR）にあたり、炭化水素（C_xH_y）を還元剤として使用し、反応生成物として水（H₂O）、二酸化炭素（CO₂）、窒素（N₂）を生成させる

ことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1つに記載の方法。

12. 酸素を含有する排ガス中の酸化有害物質を除去するための方法、特に燃焼エンジン或いはディーゼルエンジンのような化石燃料で駆動される機械の排ガス浄化のための方法において、

a) 排ガス（A）を先ず非熱的な常圧ガス放電中で予備処理し、

b) 続いてガス放電中で酸化有害物質から生じた生成物を選択的に触媒分解（SCD）する

ことを特徴とする方法。

13. 選択的な触媒分解（SCD）により、窒素酸化物（NO_x）を窒素（N）と酸素（O₂）に分解する

ことを特徴とする請求項12記載の方法。

14. 排ガス処理を、プラズマ予備処理なしに行われる触媒プロセスの出発温度より低い温度で開始する

ことを特徴とする請求項12または13記載の記載の方法。

15. プラズマ予備処理なしに行われる触媒プロセスの閾値温度より高い温度においてガス放電処理を行う

ことを特徴とする請求項14記載の方法。

16. 触媒の体積がプラズマ処理なしの動作における設計に比して減少されそしてガス放電がプラズマ予備処理なしの、触媒プロセスのために使用される閾値温度より高い温度において行われる

ことを特徴とする請求項14記載の方法。

17. 排ガス浄化の操作範囲が、利用される触媒プロセスの最大温度より高い排ガス(A)の冷却により広げられる

ことを特徴とする請求項14記載の方法。

18. 排ガス中の酸化有害物質を除去するための方法、特に燃烧エンジン或いはディーゼルエンジンのような化石燃料で駆動される他の機械の排ガス浄化のための方法を実施するための、請求項1または12あるいは請求項2～11または請求項13～17のいずれか1つに従った工程を実施するための装置において、ガス放電区域を備える少なくとも1つのモジュール(1)と、触媒区域を備える少なくとも1つのモジュール(2)との直列回路を備える

ことを特徴とする装置。

19. それぞれ1つの放電あるいは触媒区域からなるモジュール(1, 2; 1, 2・・・)を備える複数のユニット(6)が交互に直列配置された

ことを特徴とする請求項18記載の装置。

20. 請求項1～11のいずれか1つに記載の方法を実施するための装置において、触媒区域のためにSCR触媒を使用する場合、還元剤(R)を排ガス(A)中に、還元作用が最大でありかつ未使用の還元剤(R)の漏れ出し(s)が最小である個所において供給する

ことを特徴とする請求項18または19記載の装置。

21. 還元剤(R)を、少なくとも第1段目の非熱的な常圧ガス放電区域(1)の前方で排ガス(A)に添加し、ガス放電により還元剤(R)を活性化させることを特徴とする請求項20記載の装置。

22. ガス放電による活性化を行わない場合には、還元剤(R)を非熱的な常圧ガス放電区域(1)の後方で供給する、

ことを特徴とする請求項20記載の装置。

23. 還元剤(R)の予備処理のため、導管(3)または排ガス導管(4)内の、非熱的な常圧ガス放電区域(1)の前方または後方に、触媒(7)が設けられている

ことを特徴とする請求項20記載の装置。

24. 未使用の還元剤の漏れ出しを制御するための手段が存在する

ことを特徴とする請求項18ないし23のいずれか1つに記載の装置。

25. 排ガス浄化装置の出口における還元剤の濃度が、光学的なもしくは電気化学的なセンサーにより測定される

ことを特徴とする請求項24記載の装置。

26. 排ガス中のNO_xおよびHC質量流量ならびに触媒の平均温度に依存して、ガス放電電力を制御するための手段が設けられた

ことを特徴とする請求項18ないし24のいずれか1つに記載の装置。

27. 排ガス中のNO_xおよびHC質量流量、触媒の平均温度およびガス放電電力に応じて還元物質の添加量を制御するための手段が設けられた

ことを特徴とする請求項18ないし24および26のいずれか1つに記載の装置。
。

28. NO_xおよびHC質量流量に関する情報が、エンジンの特性曲線から抽出されそしてエンジンの制御に使用される

ことを特徴とする請求項26または27記載の装置。

29. NO_xおよびHC質量流量を決定するためにNO_xおよびHC濃度が光学的なあるいは電気化学的なセンサーにより測定されそして排ガス質量流量に関する、エンジンの特性曲線に取り込まれそしてエンジンの制御に使用される情報と共にさらに加工される

ことを特徴とする請求項26または27記載の装置。

30. 触媒の平均温度が電氣的に測定される

ことを特徴とする請求項26または27記載の装置。

31. 請求項18ないし30のいずれか1つに従う装置およびエンジン制御のためのユニットを備えたエンジン、特にディーゼルエンジンにおいて、エンジン制御のためのユニット(14)に、ガス放電の制御のためのユニット(13)、そして場合によってはさらに還元剤(R)の供給量を制御するためのユニット(15)が付設される

(6)

特表2001-525902

ことを特徴とするエンジン。

【発明の詳細な説明】

酸素を含有する排ガス中の酸化有害物質を除去するための方法
および装置ならびにこれにより駆動されるエンジン

本発明は酸素を含有する排ガス中の酸化有害物質を除去するための方法および装置、特に燃焼エンジン或いは化石燃料で駆動される特にディーゼルエンジンのような機械の排ガスを浄化するための方法および装置ならびにこれにより駆動されるエンジンに関する。これと並んで本発明は、この方法ならびに得られた装置により駆動されるエンジンにも係る。

燃焼プロセスで発生する排ガスは、空気汚染物質の主たる排出源の1つである。この汚染物質には、特に酸化窒素、二酸化硫黄、炭化水素、一酸化炭素、煤等が含まれる。特に空気比 $\Lambda = 1$ で運転するオットエンジンのためには、酸化窒素、炭化水素および一酸化炭素を有効に除去する三元触媒を用いるのが従来一般的である。この触媒はディーゼルエンジンおよびオット希薄燃焼エンジン ($\Lambda > 1$) については、限定的にしか適していない。と言うのは、炭化水素と一酸化炭素だけは十分に分解されるものの、排ガス中の酸素含有量が多いため、酸化窒素は低減しないからである。従来この種のエンジンに関しては、十分に高い汚染物質分解能ならびに寿命を持った種類の触媒は存在しなかった。

ディーゼルエンジンおよびオット希薄燃焼エンジンの排ガス中の有害物質を除去すべく種々の試みがなされ、酸化窒素のいわゆる選択的な触媒的還元 (SCR = selective catalytic reduction) が広く議論されている。

部分負荷の状態では希薄な、即ち空気過剰の状態 ($\Lambda > 1$) で、しかしながら全負荷時には $\Lambda = 1$ で運転される直接噴射 (DI) 型のオットエンジンに関しては、炭化水素 (HC = hydrocarbons) が還元剤として討議されているが、公知の技術に従えば、効果的な還元を行うためには過剰な量を添加する必要がある (例えば A. Fritz, V. Pitchon 著の "The current state of research on automotive lean NOx catalysis", Applied Catalysis B: Environmental, 13 巻, 第 1 ~ 25 頁 (1997) 参照)。その理由は、炭化水素がまた、排ガス中に含まれ

る酸素により触媒的に酸化されることにある。このプロセスは温度の上昇により

一層進行するものと思われ、そしてこれに伴いHC-SCR触媒の使用について、例えば550℃の上限温度が規定される。下限値は、NO還元の開始により定まり、そして触媒材料に応じて300℃或いはそれ以上である。直接噴射型オートエンジンについての他の方策は、“Nox-Speicherkatalysator (例えばAutomotive Engineering, 105巻2号、133～135頁(1997)参照)に示されている。そこでは、希薄な運転状況において酸化窒素の蓄積が起こり、この酸化窒素は周期的な短い位相において、著しく濃厚な運転状況で、従って高い炭化水素の排出の下で触媒的に低減される。この公知の技術によるときも、炭化水素は有効に利用されていない。

ディーゼル自動車においては、濃厚な運転は原理的に不可能である。従って、この場合には、還元剤としてアンモニアが利用され、これはSCRプロセスに、尿素の加水分解により提供される(アンモニア-SCRおよび尿素-SCR)。かくして、移動型の装置のためにアンモニアを直接携行せねばならないと言う事態を回避している。実際問題として、移動型の装置において、酸化窒素の還元比は70%以上に達している。この方法の特殊性は、尿素を自動車の補助タンク内に携行せねばならないことである。この方法は約200℃から最高で550℃の温度インターバル内で動作する。

従って一般的に、SCR法に関してはエンジンの予熱段階ならびに低い部分負荷、例えば都市交通において、しかしながらまた排ガスの温度が部分的に600℃を越える全負荷条件において問題が生じることが確認されている。

ドイツ特許出願公開第4231581号明細書、ドイツ特許出願公開第4416676号明細書、国際特許出願公開第97/03746号明細書および米国特許第5476539号明細書に述べられたような、プラズマ化学的な方法と付属の装置によっても、自動車排ガスから窒素酸化物を低減することが可能である。この場合、プラズマ内での所謂非熱的な常圧ガス放電により窒素酸化物を分解する化学的な反応が始まる。

ここに「非熱的な常圧ガス放電」とは、一般的に常圧において燃焼しそしてその場合高エネルギーの電子が、ガスを著しく加熱することなしにプラズマプロセス

を開始させることを意味する。これには、誘電体を介挿した（無声）放電、コロナ放電およびパルスの駆動されるグロー放電が属する（例えばB.Eliasson, U. Kogelschatz著”Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing”, IEEE Trans. Plasma Sci. 第19巻、第6号（1991）を参照）。このプラズマ化学的な方法の特殊性は、酸化窒素を主として NO_2 および HNO_3 に酸化しそして僅かな部分についてのみ比較的高いエネルギー消費をもって所望の生成物である N_2 および O_2 に還元している点にある。米国特許第3983021号明細書およびヨーロッパ特許出願公開0659465明細書に述べられたガス放電と、触媒の直接接触との組み合わせは、これまで成功に至っていない。これは、特に一連の触媒を誘電体として使用できないからである。と言うのは触媒が一定の排ガス成分、例えば濃密な炭化水素の下では、弱い導電性を示しそして特に無声放電を困難にするかあるいは完全に阻止するからである。さらにそこにおいては、還元物質の添加は予定されていないかまたはそれどころか自動車排ガスの浄化のために不適当なものとして排除されている。特に低い排ガス温度の場合についての、十分に有効な排ガスの浄化のための具体的な提案は、これらの明細書には説明されていない。

かかる点に鑑みて、本発明の課題は、排ガス処理のためのプラズマ化学的な方法および触媒的な方法における欠点を回避しそして両方法の利点を利用することにある。

この課題は、本発明によれば請求項1あるいは請求項12に従った一連の工程により解決される。本発明による装置は請求項18により、そしてエンジンに関しては請求項31を利用することにより実現される。2つの代替的な方法あるいは付随した装置の有利な改良案は、従属する請求項に示されている。

本発明においては、誘電体を介挿した放電、パルス状あるいは直流コロナ放電、さらにはパルス状のグロー放電のような非熱的な常圧ガス放電（以下において「ガス放電」とも略称する）の操作を行うための反応器と触媒とが、排ガスの流れ方向に並べて配列される。ヨーロッパ特許出願公開第659465号明細書と比べ、この場合にはプラズマと触媒との直接的な接触が存在しない。同様にヨーロッパ特許出願公開第659465号明細書と比べて、例えばディーゼル排ガス内の

よ

うな酸化性の雰囲気内でNOの還元のために本発明を使用するために、還元剤の添加はカス放電の前あるいは触媒の前で行われる。しかしながら本発明の使用はディーゼル排ガスに限定されることなく、あらゆる酸化性の雰囲気において、例えば酸化窒素(NO)あるいは二酸化窒素(NO₂)、即ち一般に窒素酸化物等の酸化有害物質の大幅な低減を可能とする。

本発明において、ガス放電内での排ガスの予備処理は、選択的な触媒的還元のための“活性化”に役立つ。後者は火力発電所の煙道ガスの浄化のために多年にわたり有効に使用されてきた。本発明の枠内で、ガス放電により誘導されて、例えば先ずNOの一部がNO₂に酸化される。このことは適当な反応器の構成および動作により、例えばドイツ特許出願公開第19525749号明細書あるいは同第19525754号明細書に従って、少ないエネルギー消費で実行可能であり、この際残留するNOは、窒素二酸化物と共に、引き続き還元される。

本発明は、本来望ましくないNOの酸化生成物であるNO₂が、選択的な触媒還元においてNOよりも非常に多くかつはるかに早く、そして特に低い温度において分解されるばかりでなく、NOの分解を、そのためにさもなければ必要な温度より低い温度において可能にするという知識に基づいている。NOおよびNO₂の、還元剤としてのNH₃との選択的な触媒的還元の反応生成物として、H₂OおよびN₂が、炭化水素(C_xH_y)を還元剤として利用したときには付加的にCO₂が予測される。他の活性化反応も可能である。例えばガス放電により還元剤からも安定性が幾分か劣る生成物が形成されるが、これは本来の還元剤において可能な温度より低い温度で選択的な触媒還元を可能にする。

ガス放電によるNOからNO₂への酸化のためのエネルギー消費は、さらに反応器の技術的な処置により、排ガス中に、ほぼNOの濃度に相当する濃度で炭化水素を供給することにより低減することができる。このことは、燃焼プロセスの制御或いは高温の排ガス内への補足的な注入により行うことができる。HC-SCR触媒を利用するときは、これは同時に還元剤でもあり得る。この場合NOのより良い酸化のために、そしてまた選択的な触媒還元のために、個々の、特に

二重結合あるいは酸素を含む炭化水素あるいはガソリンやディーゼル燃料のような種々の炭化水素の混合物が検討の対象となる。

平均的なエネルギーの消費量は、本発明の枠内において、ガス放電を、エンジンの負荷と回転数ならびに触媒の平均温度に関する特性曲線に基づいて制御することにより低く保つことができる。NOの選択的な触媒還元のための臨界温度より上では放電動作は必要なく、それ以下では温度の低下に伴い、排ガス中のNO_xの単位重量当りのエネルギー消費量が増大する。と言うのは、還元率を一定に保つためには、より多くのNOをNO₂に変換しなければならないからである。NOとNO₂との同時の還元を助勢するため、そして上記の還元反応に比べて緩やかなNO₂とNH₃との反応において生じる硝酸アンモニウム生成を回避するために、この場合変換率は常に最初のNO含有量の50%以下であるようにするのが有利である。

還元剤をガス放電に先立って添加する場合には、ガス放電の操作時、還元剤がガス放電により分解されるのではなくて、単に活性化されるように注意する必要がある。この点が保証されるなら、本発明の枠内で、他の提案と比較して次のような利点が得られる。即ち酸化触媒は、特に高い温度においては、NOに限られた範囲でNO₂に酸化するであろう。しかしながらこの場合、後続するSCR触媒に必要な、例えば排ガス中に含まれる炭化水素およびCOのような還元剤はほぼ完全に排ガスから除去され、そしてNOからNO₂への変換率は不都合なことに温度の上昇に伴い上昇する。従って、特に還元剤の活性化のためにガス放電が、触媒処理のみではこれまで全く実現できなかった可能性を開く。

従って活性化は、通常ガス放電なしの場合に必要であったよりも低い、触媒的なプロセスのための閾値温度を可能とする。これに伴い有害物質、還元剤あるいは排ガスの他の成分のガス放電内での活性化を、選択的な触媒的還元のための温度をはるかに越えた温度領域内で実行可能なことが重要である。この結果、排ガスを、触媒的な処理の前、従って例えばガス放電内において冷却させ、触媒的な還元の使用領域を付加的に拡大することができる。高温における熱損失は、低温におけるそれより明らかに大きいので、触媒を損傷するあるいは還元剤の触媒的

な酸化のために還元をもはや不可能とするような高温の排ガスは、触媒的なプロセスのための閾値温度より僅かに高いガスより一層強く冷却される必要がある。

本発明の他の利点は、上に述べたような付加的な反応チャネルを開くことによ

り、通常の触媒活性度の温度インターバルにおいてもより高い還元率に導くことである。この増大した還元率は、最大の還元率を得るための通常の設計の場合には目立たないが、実地的な温度範囲において、同じ排ガス質量流量の場合には触媒容積の減少をあるいは触媒の体積が同じときにはより多くの排ガス質量流量を可能とする。

最近の研究によれば、還元剤を必要としない有害物質の選択的な触媒的分解（SCD=selective catalytic decomposition）のための触媒も実験されている。先行するプラズマ活性化との組み合わせにより、有害物質を分解するためのこのような触媒方法の適用範囲が拡大された。ここにおいても、これまでの前提とは異なり、プラズマは触媒の壁材と接触しない。この結果、第一に触媒材料の選択を制限し、第二に多くの処理過程の間に化学的な反応のための時間を置くのが望ましい。

本発明の他の詳細ならびに利点は特許請求の範囲と結びつけた図による以下の説明により明らかになる。

添付の図において、

図1：本発明の方法の原理を示す図、

図2：図1の変形例を示す図、

図3、図4：排ガス浄化の可能性を示す図、

図5、図6：還元材分解の可能性を示す図、

図7～図10：本発明を説明するための実験結果を示す図、

図11：本発明の方法により駆動されるエンジンを示す図

である。

図において、同一の部分には同一のないし相応する符号を付してある。これら図面について、部分的には一緒に説明するものとする。

図1には、本発明の原理を、排ガスAを浄化するための個々の機能モジュール

の簡単な直列回路の形態で示してある。排ガスAは、導管3を通してモジュール1内に導入される。このモジュール1は、ガス放電のための区域と、ガス放電のための給電を行う端子11, 12を備えている。活性化の後排ガスAは、さらに接続導管4を通してSCRまたはSCD触媒を装備しているモジュール2に導か

れる。排ガスAは、触媒的な浄化の後外気に通じている、例えば自動車の排気管5を通して放出される。

図2においては、動作効率を向上するために、それぞれ一個のガス放電区域ならびに触媒区域からなる複数個の個々のモジュール1, 2が、交互に直列に接続されている。この結果、直列回路内に、各1個のガス放電モジュール1と各1個の触媒モジュール2とから成る複数個のユニット6が、そのために必要な接続導管4と共に存在している。

図3には、排ガスAを浄化するための第一の可能性が示されている。貯蔵タンク31、配量弁32、導管33および適当に構成されたゾンデ34を用いて、適量の還元剤を、ガス放電モジュール1の前方に添加することにより、図1および図2によりその原理を明らかにした方法が改善され、その効率が实际的に向上する。排ガスAの流れへの導入のためのゾンデ34の様式は、液状あるいはガス状還元剤Rの浄化の方式に応じて調整される。図2の装置の場合、各ガス放電モジュール1の前方における還元剤の添加量は、個々に制御される。

図4には、排ガス浄化のための代替的な構成が示されている。この場合還元剤Rは、ガス放電モジュール1と触媒モジュール2の間に添加される。ガス放電区域と触媒区域とからなる各ユニットを多数個直列に繋いだ、図2に従う装置を実現する場合、各ユニット6における還元剤の添加は、個々に制御して行われる。

図5および図6は、還元剤Rを浄化するため構成を示し、このためにそれぞれ1個の浄化モジュール7が存在している。即ち特に図5において、排ガスAのための導管33内で浄化が行われる。この場合、浄化モジュール7は触媒あるいはガス放電区域を含んでいる。図6においては、これに対して浄化は排ガス通路4内で行われる。

図7はNOの還元度pを、排ガスの温度T (°C) の関数として示し、この場合

にはアンモニアが還元剤として使用され、そして図1に従ったガス放電モジュール1とSCR触媒モジュール2との簡単な組み合わせが利用されている。排ガスAとして処理されるガス混合物は82%の N_2 、13%の O_2 、5%の H_2O 、500ppmのNOおよび500ppmの NH_3 から成っている。触媒モジュール2内での空間速度は11,000 h^{-1} である。還元剤Rは、ガス放電モジュール

1の前方において混入された。曲線71は触媒を用いた実験の結果を、曲線72はガス放電と触媒との組み合わせを用いた実験の結果をそれぞれ示す。

図8は、図7に従うプロセスにおいて生じたアンモニアの漏れ出しs(ppm)を温度T(°C)の関数として示す。ここに漏れ出しsとは、消費されなかった還元剤の成分を言い、この値により効率についての基準が与えられる。還元剤Rの量が通常消費量に適合せしめられることから、實際上、より低い漏れ出しが求められる。曲線81は触媒単独による実験の結果、曲線82はガス放電と触媒との組み合わせの実験結果を再現している。

同様の方法で、図9には NO_x の還元率p(%)が、そして図10には NH_3 濃度c(ppm)が、排ガス温度T(°C)の関数として、図7におけるのと同じ周辺条件の下で、しかしながら500ppmのエチレンを付加的な炭化水素添加物として加えた場合について示されている。ここに曲線91および92は触媒ないしは放電単独による結果を再現し、曲線93はこれに対して曲線91と92の和を、そして最後に曲線94は本発明の運転方法におけるガス放電と触媒との組み合わせの結果を示す。

図1～6により説明した装置の場合、 NH_3 を還元剤として使用する発電所での脱窒の段階から触媒を使用できる。同様に銅陽イオンを交換したZSM-5ゼオライトが利用可能であり、このゼオライトは炭化水素(C_xH_y)と共に還元剤として働き、しかしながらまたSCD触媒としての可能性をも持っている。例えば燃焼していない、燃焼エンジンの各排ガスの成分である炭化水素を使用することができる。この他にも、選択的な触媒的還元(SCR)を基礎として、任意の還元剤と共に酸化窒素を還元する触媒を用いることができる。殆んど全ての場合に、排ガスが先ず触媒的な浄化のためにエネルギー的に効率の良いガス放電プ

ロセスにより活性化されるとき、このプロセスは効率的にそして低い温度において既に進行する。

窒素酸化物の選択的な触媒的還元分野で実証済の還元剤としては、例えばアンモニア (NH_3) 尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) あるいは炭化水素 (C_xH_y) のような物質が検討の対象となる。しかしながらまた、これまでは NO の還元のためには使用されていなかったが、 NO_2 の還元あるいは NO_2 の存在下で NO の還元を

行うに適した物質を使用することができる。還元剤 R は、ガス放電前にも、またガス放電後にも添加することができる。ガス放電モジュールの前方での添加は、 NO_2 の形成とならんでガス放電による還元剤の活性化に導く効果がある。還元剤 R を、ガス放電モジュールの前方に接続された触媒の中に、還元剤の導管入中あるいは還元剤の添加後排ガス管路内で例えば尿素の加水分解の場合に行われるように、予備処理することも可能である。

上記の観点は、誘電体を介挿した放電と SCR 触媒との直列回路での実験的な結果により確認された。この測定の際火力発電における脱窒の領域で使用される触媒ならびにアンモニアが、還元剤として使用された。

図7～10には、本発明に従った方法の測定曲線が、温度 T の関数として、触媒と、独立した常圧での放電によった公知の曲線と比較して示されている。あらゆる場合に、明白な改善がなされていることが解る。

個々に、図7から曲線72と曲線71との比較によって、約 $11,000\text{ h}^{-1}$ の所定の空間速度の場合、酸化窒素の還元率 p は、温度 T が 200°C の場合に70%から92%に、そして温度 T が 180°C の場合に50%から88%に増加することが明らかである。 140°C および 160°C の場合でも、即ち触媒の公知の活性温度範囲 ($170^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$) 外でも、前置接続されたガス放電モジュールにより、72%ないし81%の還元率が達成される。温度を 250°C に上昇することで既に、放電モジュールなしで窒素酸化物の90%が還元される。放電モジュールを追加的に接続することにより、還元率は95%に増大する。

図8から、アンモニアの漏れ出しが放電区域と触媒区域との組み合わせにより曲線82に従って、曲線81に従う触媒モジュール単独の処理と比べ明瞭に減少

していることが明白である。これによりSCR法の効率の向上が確認された。

そのプラズマ化学的な特性が、例えばディーゼル排ガス中に存在する炭化水素に対する模式的な特性を持つ炭化水素のエチレンを、存在する排ガス混合物に混合することにより、放電プラズマと触媒モジュールとの組み合わせにおいて還元率 p の大きな増大がもたらされ、この結果ガス放電内でのNOからNO₂への酸化はより効果的に進行する。このため図9には、触媒に関する曲線91および放電の分解反応に関する曲線92が示されている。触媒の還元率 p は、動作温度の

100℃から200℃への上昇に伴い、1%から63%に増大する。後続する触媒を用いない場合、即ちガス放電区域のみのとき、還元率 p は僅かであり、温度 T と無関係に約25%にとどまる。

曲線94から、温度を100℃および130℃にするための僅かなエネルギー消費のみで、NOに対する触媒単独での1%および11%の還元率が、ガス放電と触媒との組み合わせにより69%と83%とに増大することが解る。160℃、180℃および200℃の温度 T において、還元率 p はそれぞれ27%、47%ないし63%からそれぞれ95%に改善されている。この際に同時にアンモニアの漏れ出し s も減少し、このことは詳細に図10に示してある。縦軸として図10に示したNH₃濃度 p (ppm)は、図7に従う漏れ出しに相当し、この場合曲線101は触媒単独の実験の結果、そして曲線102は放電モジュールと触媒との組み合わせによる実験の結果を再現している。

モデル的な炭化水素であるエチレンなしでの実験におけるのと同様に、図10からも、放電と触媒との組み合わせによる、曲線102に従ったアンモニアの漏れ出し s が、曲線101に示す触媒のみによる処理に比べ大幅に低減していることが明らかである。このことはまた、公知技術に対する上述の方法による効率の向上を示している。

上記の実験においてモデル排ガスとして選択した組成は、ディーゼルエンジンが中間負荷で運転しているときのディーゼル排ガスの基本的な組成に相当している。その限りにおいて実験結果はディーゼルエンジンに対し転用可能であり、上記の方法および付属の装置を使用することは、関連した公知の技術に対し明らか

な改善をもたらしている。このために必要な費用は、許容限界内に保たれる。

図11には、特にディーゼルエンジン用の、上記の方法および付属の装置の実際的な実現形態が示されている。

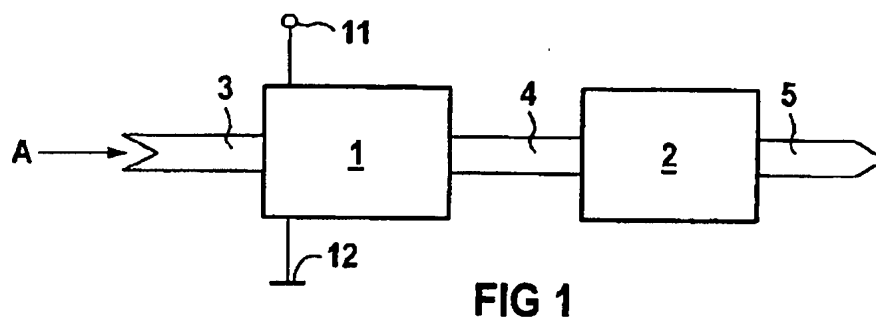
図1に従った、一方においてガス放電区域を有し、他方において触媒区域を有するモジュール1, 2の組み合わせからなる装置を有するエンジン8に、ガス放電を発生させるための付属の電源回路部分を有する電源制御ユニット13およびエンジン制御のためのユニット14が付設されている。符号15で還元剤R、例えば尿素噴射の電子的制御装置を、符号16, 16' および16''で制御のため

のデジタルおよび／またはアナログ信号のためのデータ導線を示す。符号17, 17' および17''は測定信号の信号導線である。

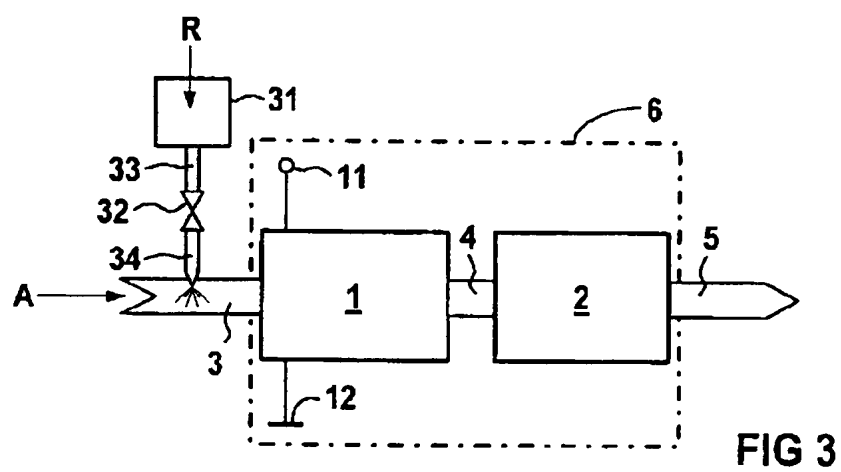
排ガスA内でのガス放電および還元剤Rの添加は、エンジンの状況に応じて制御される。エンジン制御ユニット14は、永久的なデータメモリ、例えばEEPROMに接続されており、この中にはエンジン8の公知の特性曲線が記憶されている。さらに特性値の測定手段が存在する。即ち電子的な温度測定のためのセンサー21が制御のために必要であり、選択的に、センサー22、好ましくは電気化学的なまたは光学的なセンサーが還元剤Rの濃度を定めるため、さらにはセンサー23、好ましくは電気化学的なあるいは光学的なセンサーが、NO_xおよびHCの濃度を求めるために設けられる。

非熱的な常圧ガス放電と選択的な触媒的還元（SCR）との、あるいはまた選択的な触媒的分解（SCD）との組み合わせは、従って排ガス浄化の実行のために大幅な改良をもたらす。この点に関して、図9を再度参照する。曲線91に従ったプラズマ活性化なしのSCRにおける結果と、曲線92に従ったプラズマ処理単独の結果との合計から、個々の処理結果の組み合わせに相当する曲線94が、2つのNO分解処理の単純な和である曲線93の重畳結果に帰せられないことは明白である。實際上、先ず、個々に述べた、空間的ならびに時間的に分割されて実行されるプラズマ活性化のプロセスは、触媒的な分解の増強に導く。

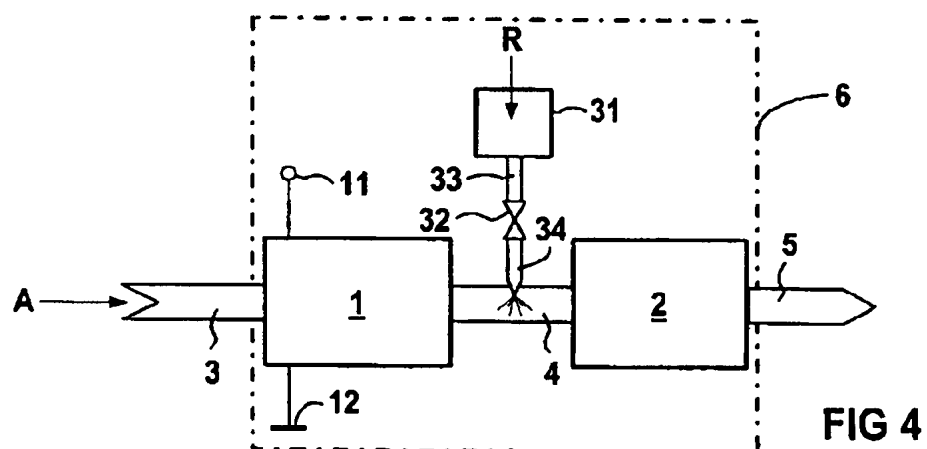
【図1】



【図3】



【図4】



【図2】

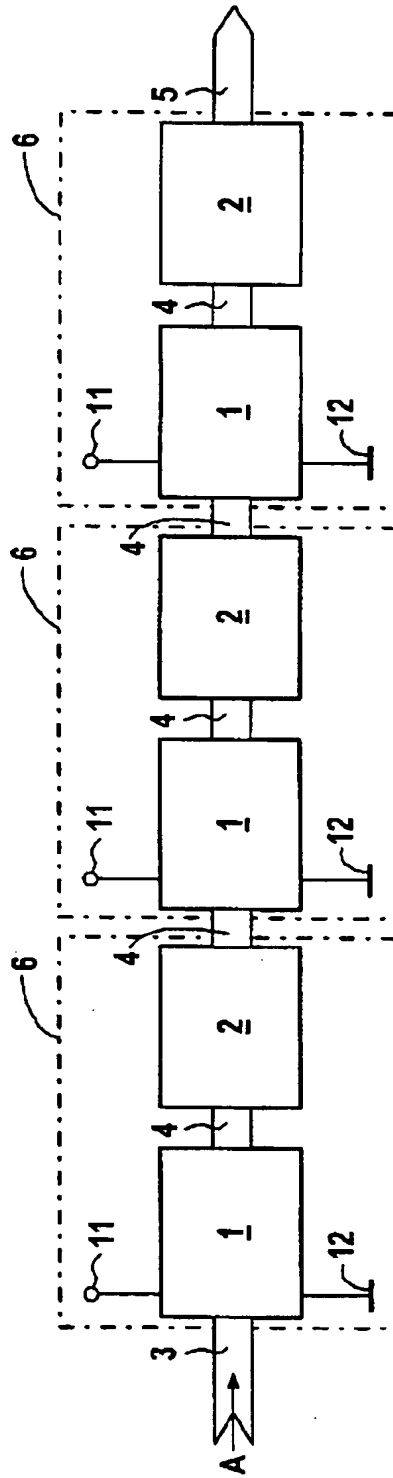


FIG 2

【図5】

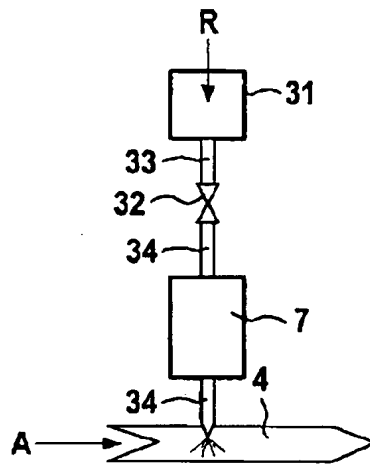


FIG 5

【図6】

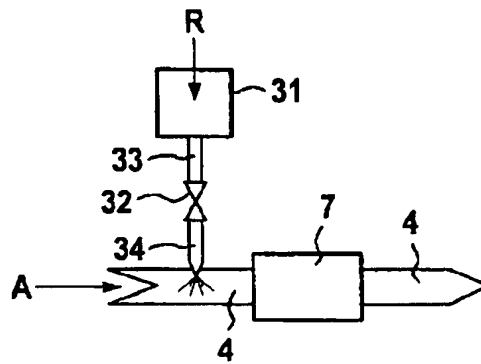


FIG 6

【図7】

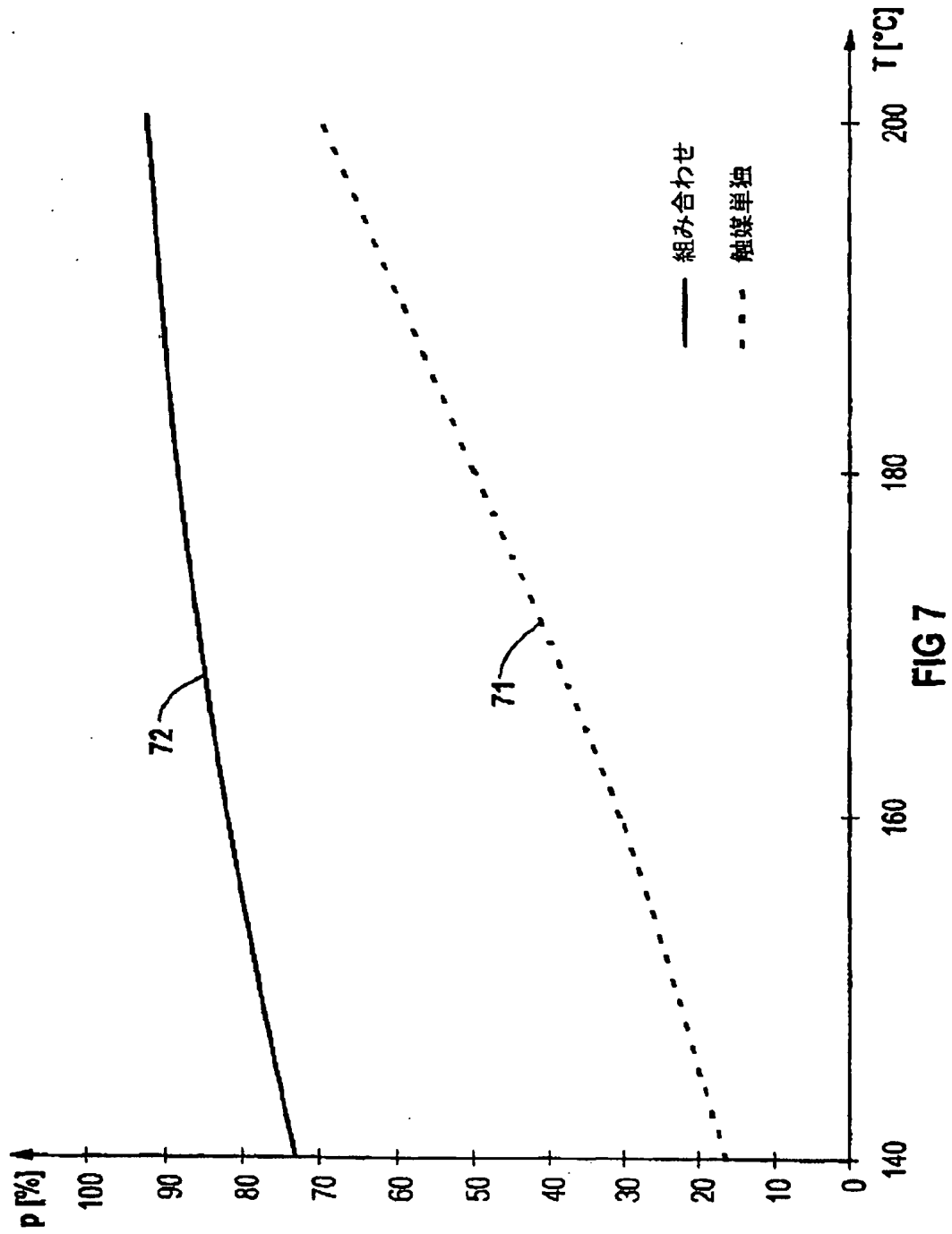


FIG 7

【図8】

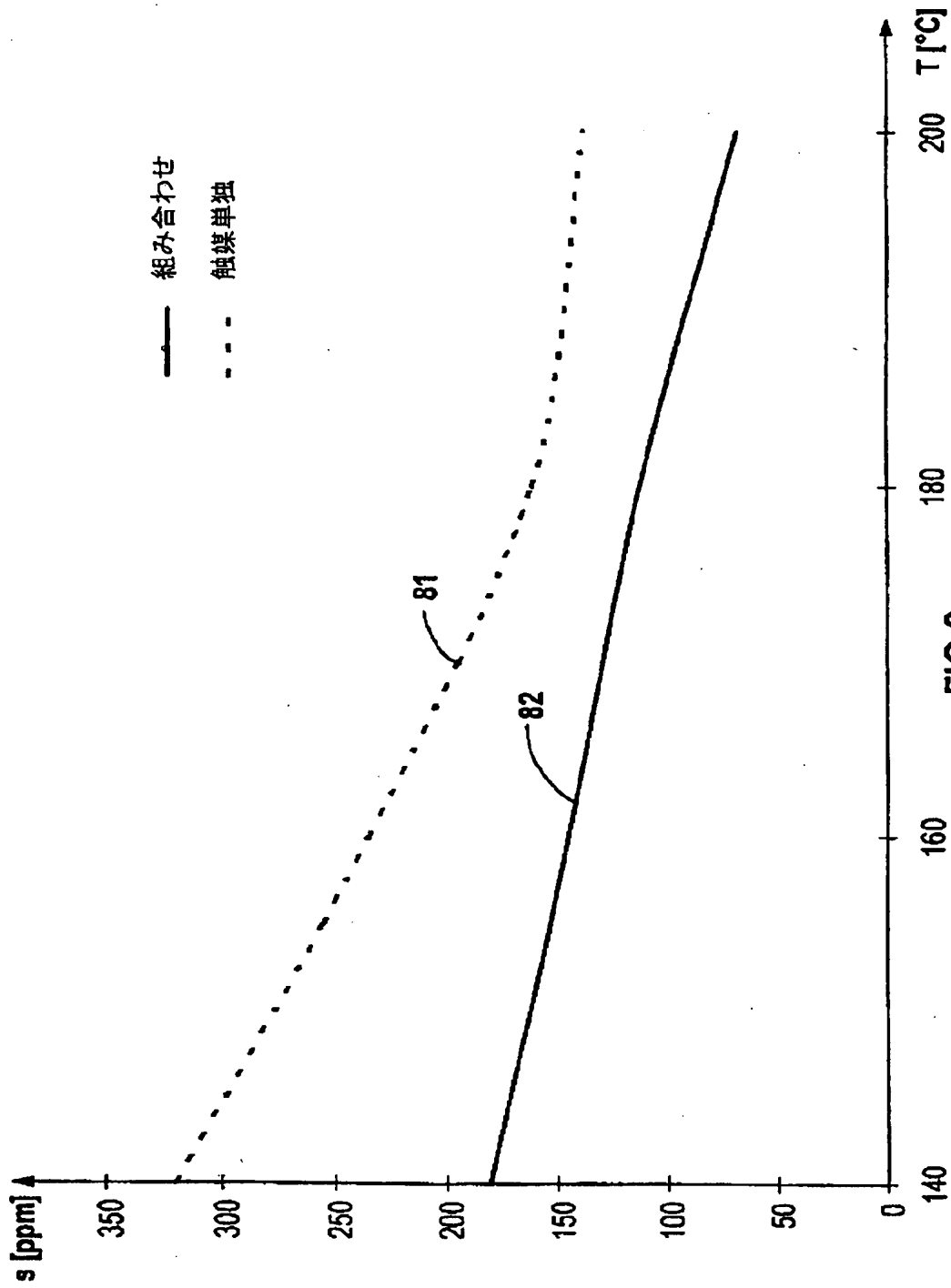


FIG 8

【図9】

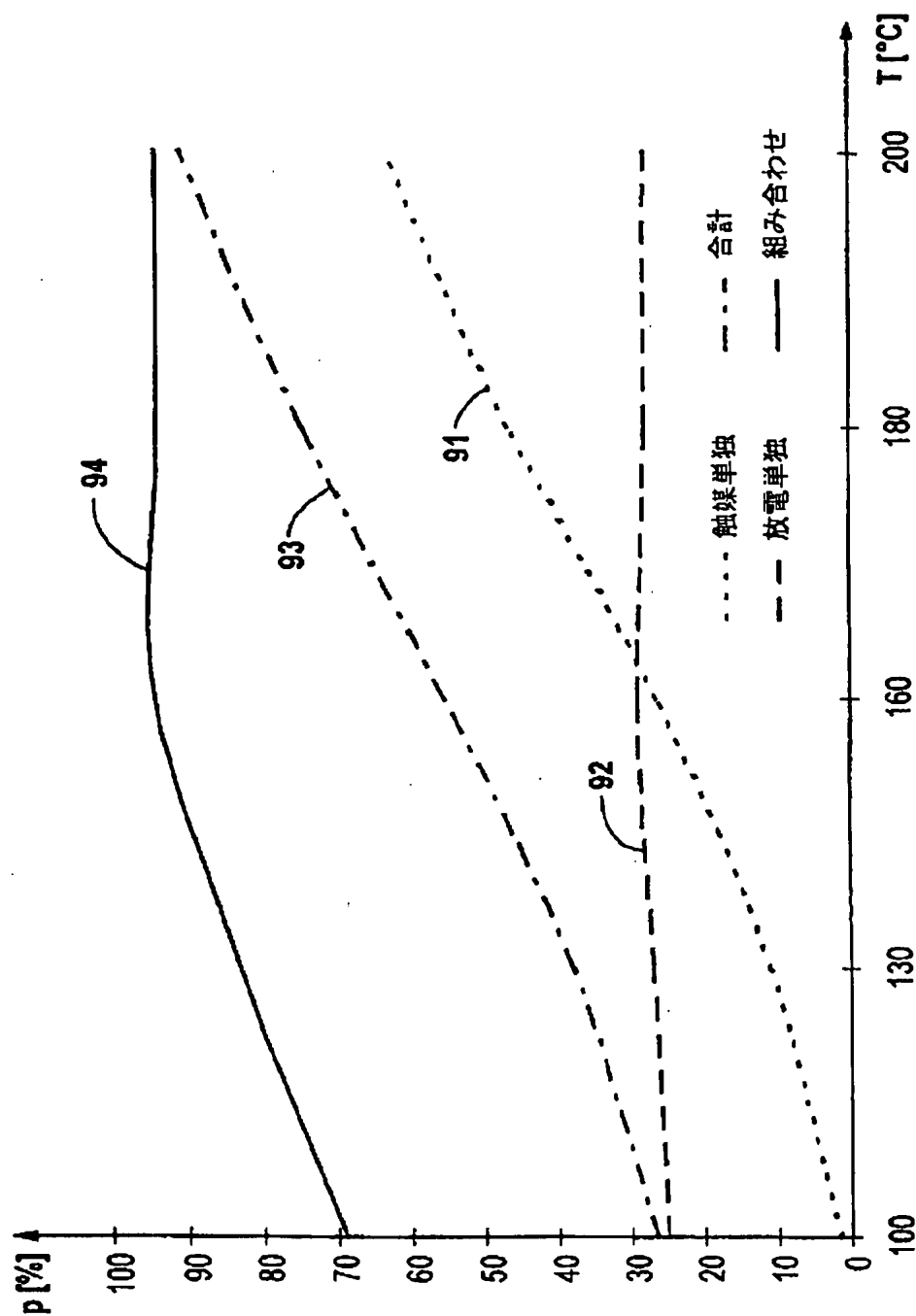


FIG 9

【図10】

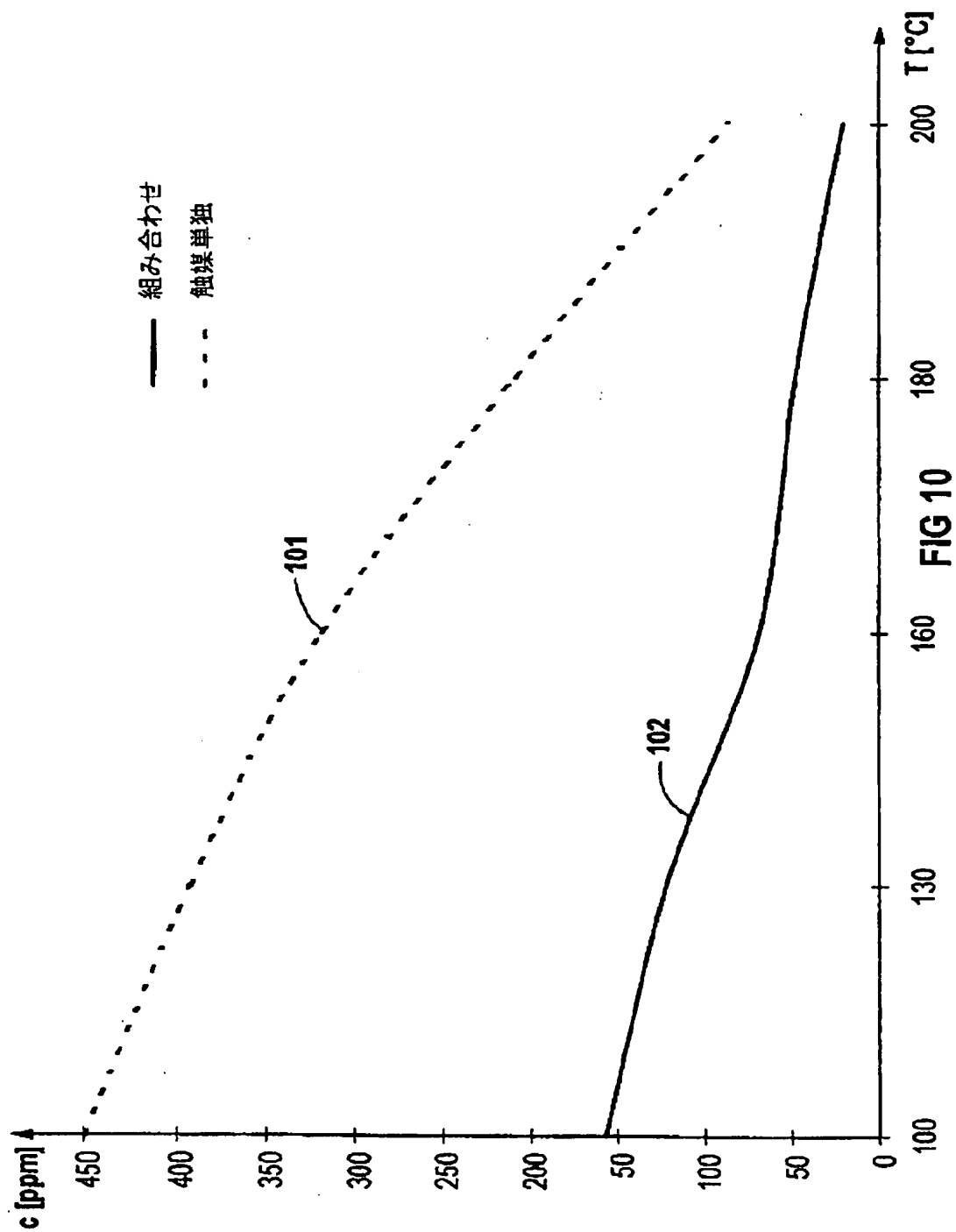


FIG 10

【図11】

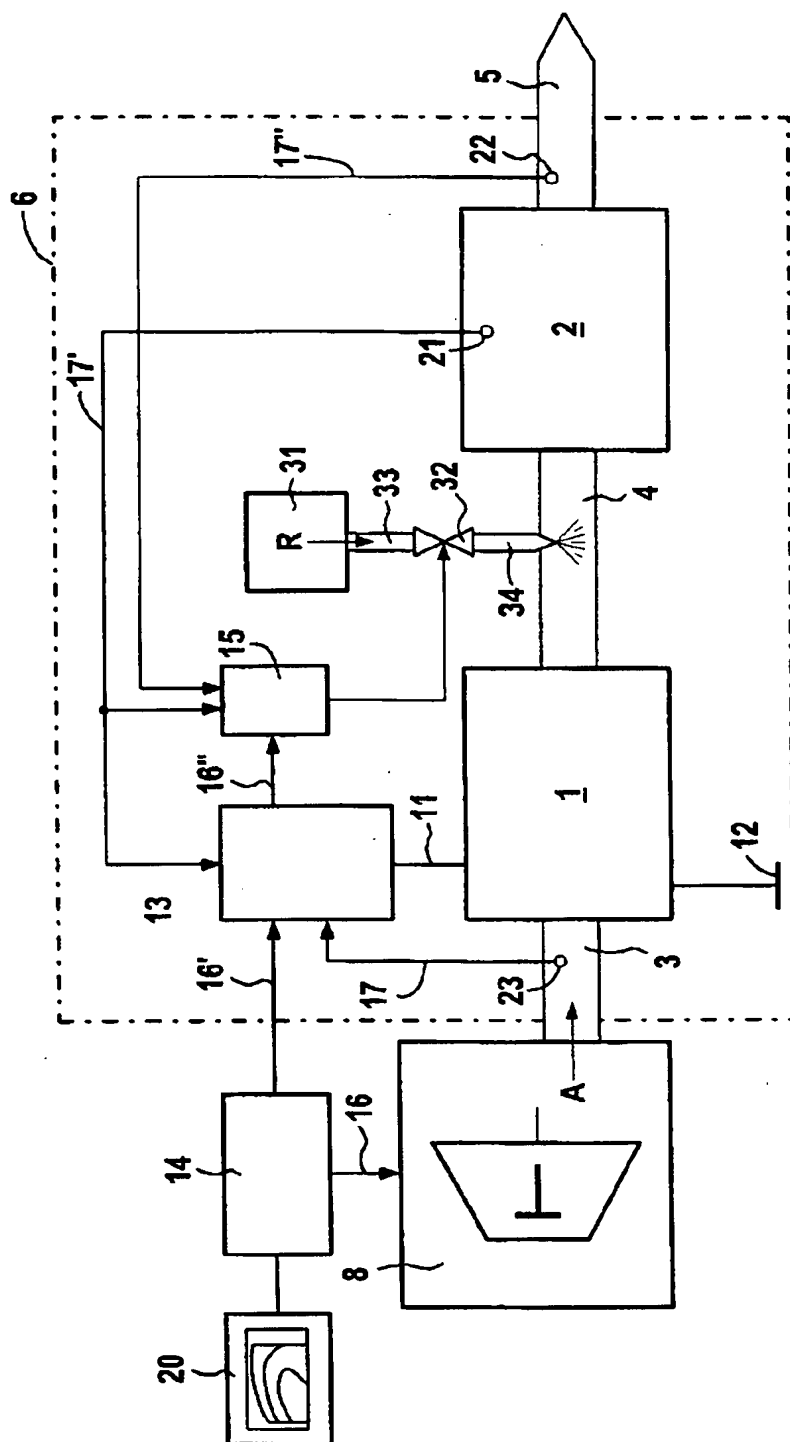


FIG 11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 98/01296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/32 B01D53/94 B01J19/08 F01N3/08

According to International Patent Classification (IPC); or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) 26 September 1996 see the whole document ---	1-4, 7, 10-13, 18, 20, 21, 26, 28, 29, 31
X	EP 0 585 047 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 2 March 1994 see the whole document ---	1-3, 12, 13, 18, 26, 30
X	DE 21 46 228 A (VARTA AG) 22 March 1973 see the whole document ---	12, 18
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is compared with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 1998

Date of mailing of the international search report

09/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo rd,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 98/01296

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 042 (C-564), 30 January 1989 & JP 63 242323 A (HIROMI SUGIYAMA), 7 October 1988, see abstract ---	12,13,18
P,X	US 5 711 147 A (MERRITT BERNARD T ET AL) 27 January 1998 see column 7, line 19 - column 13, line 34; claims 1-4 ---	1-7,18, 31
P,X	DE 196 45 689 A (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG) 7 May 1998 see the whole document ---	12-16, 18,26, 28,31
A	EP 0 555 746 A (MAN NUTZFAHRZEUGE AG) 18 August 1993 see claims 1-22; figure 1 ---	23-25,27
A	WO 92 19361 A (PLASMACHINES INC) 12 November 1992 see claims 1-19 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/01296

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19510804 A	26-09-1996	NONE	
EP 0585047 A	02-03-1994	GB 2270013 A	02-03-1994
DE 2146228 A	22-03-1973	NONE	
US 5711147 A	27-01-1998	WO 9809699 A	12-03-1998
DE 19645689 A	07-05-1998	NONE	
EP 0555746 A	18-08-1993	DE 4203807 A	12-08-1993
		AT 157901 T	15-09-1997
		DE 59307293 D	16-10-1997
WO 9219361 A	12-11-1992	US 5284556 A	08-02-1994
		AU 1875692 A	21-12-1992
		CA 2109517 A	02-11-1992
		EP 0634954 A	25-01-1995
		JP 6509266 T	20-10-1994
		US 5433832 A	18-07-1995

フロントページの続き

(72)発明者 ウィツェル、フランク
ドイツ連邦共和国 デー—96215 リヒテ
ンフェルス コンラート—アデナウアー—

ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND:

‡ Æ ~ •